

Der kinetische Isotopieeffekt bei der Zersetzung
von leichtem und schwerem Ammoniak
an Wolfram und Platin

von

JOSEF VOGL

DER KINETISCHE ISOTOPIEEFFEKT BEI DER ZERSETZUNG
VON LEICHTEM UND SCHWEREM AMMONIAK AN WOLFRAM
UND PLATIN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Josef Vogl
aus
Hammertiefenbach
1959

5349/60

Berichterstatter: Prof.Dr.G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 12. 59

**Dem Andenken meines Vaters
gewidmet**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1958 bis Oktober 1959 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof.Dr.G.-M. Schwab

danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas und für die lehrreichen Diskussionen.

Herrn Dr.J. Block möchte ich für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und für seine Ratschläge bei der Überwindung von experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten herzlich danken.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
<u>A. Einleitung und Problemstellung</u>	1
<u>B. Experimentelles</u>	4
I. Darstellung von leichtem und schwerem Ammoniak	4
1. Darstellung von Mg_3N_2	4
2. Darstellung von NH_3	5
3. Darstellung von NH_2D	8
4. Darstellung von NHD_2	9
5. Darstellung von ND_3	9
6. Darstellung von N_2H_4	9
II. Eichung des LKB-Vakuummeters	9
III. Beschreibung der Reaktionsapparatur	12
IV. Der Zerfall von schwerem und leichtem Ammoniak an Wolfram	
1. Vorbemerkungen	14
2. Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von NH_3 und ND_3 bei 540°C und 600°C	16
3. Aktivierungsenergien von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3	18
4. Aktivierungsenergien von NH_3 und ND_3 in Abhängigkeit von der Reaktionsordnung	20
5. Einflüsse von H_2 , D_2 und N_2 auf die Kinetik des NH_3 -Zerfalls an Wolfram	22
6. Der kinetische Isotopieeffekt von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 an Wolfram	27
V. Der Zerfall von schwerem und leichtem Ammoniak an Platin	30
1. Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von NH_3 und ND_3 an Platin	32

2. Aktivierungsenergien von NH_3 , NH_2D , NHD_2 , ND_3 an Platin	32
3. Einflüsse von H_2 , D_2 und N_2 auf die Kinetik des NH_3 -Zerfalls an Platin	33
4. Der kinetische Isotopieeffekt von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 an Platin	38
VI. Der Zerfall von Hydrazin an Platin	39

C. Diskussionen

I. Struktur und Bindungsverhältnisse in der Ammoniakmolekel	42
II. Die Kinetik des Ammoniakzerfalls an Wolfram und Platin	44
1. Reaktionsordnung des Zerfalls	44
2. Einfluss von H_2 , D_2 und N_2 auf die Endgeschwindigkeit des NH_3 -Zerfalls	46
3. Einfluss von H_2 , D_2 und N_2 auf die Anfangsgeschwindigkeit des NH_3 -Zerfalls	49
III. Aktivierungsenergien von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 an Wolfram und Platin	50
1. Aktivierungsenergien in nullter Reaktionsordnung	51
2. Aktivierungsenergien in gebrochener Reaktionsordnung	53
IV. Der kinetische Isotopieeffekt beim Ammoniakzerfall an Wolfram und Platin	57
1. Theoretische Ableitung	57
2. Temperatur- und Druckabhängigkeit des Isotopieeffekts an Wolfram und Platin	62
V. Aussagen über den Reaktionsmechanismus	67

D. Literaturverzeichnis

A. Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahrzehnten ging man bei der Erforschung der heterogenen Katalyse von allgemeinen kinetischen Untersuchungen an einzelnen Katalysatoren (Lit.1) größtenteils dazu über, eine besondere Beachtung dem Vergleich verschiedenartiger Kontakte bezüglich ihres Einflusses auf eine Reaktion zu schenken.

Angesichts der zahlreichen Parameter, die hier eine Rolle spielen können, bemerkte G.-M.Schwab (Lit.2), daß es vorteilhafter sei, nicht verschiedene Katalysatoren zu vergleichen, bei denen meistens mehrere dieser Parameter gleichzeitig variiert sind, sondern die Eigenschaften einer Substanz zu verändern und daran die Katalyse zu studieren. G.-M.Schwab (Lit.3) war es auch, der die Aktivierungsenergien als charakteristische Vergleichsgrößen für die Untersuchung einer Reaktion an verschiedenen Katalysatoren einführte.

In mehreren Arbeiten, die gemäß obigem Gedankengang an Legierungssystemen durchgeführt wurden, fanden dann Schwab und Mitarbeiter (Lit.4) eine Parallele zwischen der elektronischen Struktur und der katalytischen Aktivität dieser sogenannten Hume-Rothery-Phasen (Lit.5).

Nach dieser Elektronentheorie wird die Chemisorption einer Molekel, die eine Tendenz zur Elektronenabgabe hat, an einem Katalysator mit wenig aufgefülltem Leitfähigkeitsband begünstigt, man spricht in einem solchen Fall von einer Donatorreaktion, während bei einer Akzeptorreaktion ein elektronenaffines Molekül bei der Chemisorption an einem Kontakt mit vollem Leitfähigkeitsband begünstigt wird.

Trotz des tiefen Einblicks, den die Theorie des elektronischen Faktors in das katalytische Geschehen gewährt, ist ihr Geltungsbereich nicht beliebig auszudehnen, wie dies besonders von K.Hauße (Lit. 6) und D.A.Dowden (Lit. 7) gefordert wird. Diese Autoren betrachten den Elektronenüber-

gang bei der Chemisorption einer Molekel als den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Reaktion und versuchen die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie mit der Anregungsenergie der Elektronen in Zusammenhang zu bringen. Da nun keineswegs noch geklärt ist, ob der Elektronenübergang einer katalytisch messbaren Energie bedarf, d.h. ob er überhaupt der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt sein kann, haben G.-M.Schwab (Lit.8) und D.D.Eley (Lit.9) diese Vorstellung angezweifelt, und der bei chemischen Reaktionen geforderten Adiabasie (Lit.10) für die meisten katalytischen Reaktionen den Vorzug gegeben.

Die katalytische Ammoniakspaltung, die in dieser Arbeit näher untersucht wird, war im Verlaufe von nahezu vierzig Jahren Gegenstand vielfältiger Untersuchungen. Neben der Forschung über die katalytische Ammoniaksynthese, die naturgemäß durch die enorme wirtschaftliche Bedeutung des Ammoniaks als Düngemittel sehr stark vorangetrieben wurde, aber experimentell nicht ganz einfach ist, erhoffte man sich aus den Erkenntnissen der Ammoniakspaltung wichtige Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus und gewisse Reaktionsbedingungen der Ammoniaksynthese. Dabei ging man von dem Gedanken aus, daß der Katalysator das Gleichgewicht einer Reaktion nicht verschieben darf und daher gute Zersetzungskontakte auch solche der Synthese sein müßten. Dieser Gesichtspunkt kann aber nur unter bedenklichen Vorbehalten anerkannt werden, da die Synthese bei einem Gleichgewicht stehen bleibt, das weit von den Bedingungen entfernt ist, unter denen die Zersetzung untersucht wird.

In der Hauptsache konzentrierten sich die Untersuchungen sowohl bei der Synthese, wie auch bei der Zersetzung des Ammoniaks auf Eisenkatalysatoren, die bisher großtechnisch am interessantesten waren; erwähnt seien in diesem Zusammenhang Arbeiten von G.-M.Schwab (Lit.11) und A.Mittasch (Lit.12). Bei den Eisen- bzw. Mischkatalysatoren betrachtet man heute ganz allgemein die Adsorption bzw. die Desorption des Stickstoffs als den geschwindigkeitsbestim-

menden Teilschritt der Synthese bzw. des Zerfalls. Nichteisenkontakte für die Ammoniakzersetzung, wie Platin, Wolfram und Osmium, haben besonders G.-M.Schwab (Lit.13), R.M.Barrer (Lit.14), J.K.Dixon (Lit.15) und C.N.Hinshelwood (Lit.16) untersucht.

Die Aufgabe dieser Arbeit soll es sein, durch eine Bestimmung der genauen Kinetik und durch die Ermittlung des Isotopieeffekts von Deuteroammoniak einen Mechanismus für die Ammoniakspaltung an Nichteisenkatalysatoren vorzuschlagen, um für diesen Fall eine Entscheidung in der Frage der geschwindigkeitsbestimmenden elektronischen Wechselwirkung herbeizuführen.

I. Darstellung von leichtem und schwerem Ammoniak

Bei der Herstellung von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 geht man in allen Fällen von Magnesiumnitrid aus, um Fehlerquellen, die durch verschiedene Darstellung möglich erscheinen, auszuschließen.

Das handelsübliche Magnesiumnitrid ist allerdings für die Ammoniakdarstellung nicht verwendbar, da dieses relativ viel Arsen in Form von Magnesiumarsenid enthält, das bei Einwirkung von H_2O bzw. D_2O in Arsenwasserstoff übergeht und in dieser Form dem Ammoniak beigemischt ist. Wird nun mit einem solchen Ammoniak eine katalytische Untersuchung angestellt, so verschwindet innerhalb kurzer Zeit die Aktivität des Katalysators, was auf den am Kontakt erfolgenden Zerfall des Arsenwasserstoffs und die damit verbundene Blockierung der aktiven Zentren durch Arsen zurückzuführen sein dürfte.

Aus diesem Grunde wird zunächst aus reinstem Magnesiumpulver Magnesiumnitrid hergestellt.

1. Darstellung von Magnesiumnitrid

Reinstes Magnesiumpulver der Fa. Merk wird in der auf Abb.1 (S.6) gezeigten Anordnung mit Stickstoff nach der Reaktionsgleichung



umgesetzt. Dabei bringt man das Magnesiumpulver in einem Quarzschiffchen in das abgebildete Reaktionsrohr ein. Um die Luft aus dem Quarzrohr zu entfernen, wird es mit Stickstoff, der einer Bombe entnommen und mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Waschflasche getrocknet wird, etwa zehn Minuten durchgespült. Jetzt erst wird die Stelle an der sich im Inneren des Quarzrohres das Schiffchen befindet mit einem verschiebbaren elektrischen Ofen auf etwa 750°C bis 800°C erhitzt. Sobald der gesamte Rohrabschnitt diese Temperatur besitzt, setzt eine stürmische exotherme Reaktion ein, die am Aufglühen der Magnesiumpartikeln zu

erkennen ist. Nun kann der Ofen entfernt werden, denn die Reaktionswärme der Umsetzung reicht dazu aus, die für die Reaktion erforderliche Temperatur aufrecht zu erhalten; durch eine Regulierung des Stickstoffstromes kann die Temperatur in kleinen Grenzen verändert werden. Nach dem Abklingen der Reaktion - das ist etwa nach fünfzehn Minuten der Fall - läßt man bis zum Erkalten weiter Stickstoff durch das Reaktionsrohr strömen. Die angegebene Reaktionszeit ist sehr stark abhängig von der Korngröße des eingesetzten Magnesiumpulvers und von der Beschickungshöhe des Quarzschiffchens. Aus letzterem Grunde wird das benötigte Magnesiumnitrid in mehreren Ansätzen hergestellt; sobald dieses erkaltet ist, wird es in eine luftdicht verschließbare Flasche gebracht, um es vor der Einwirkung von Wasserdampf zu schützen.

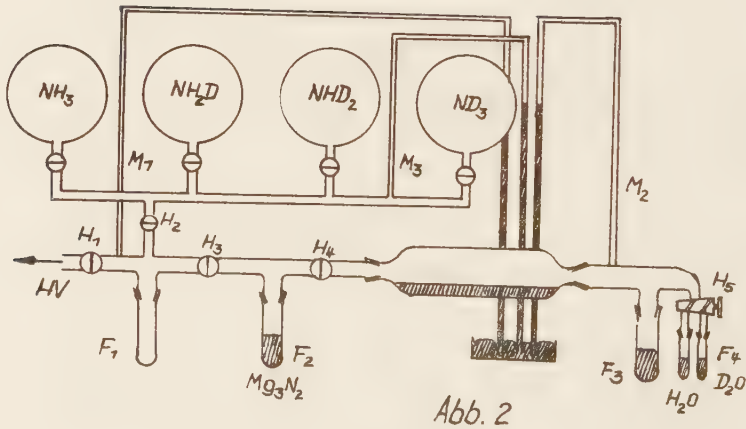
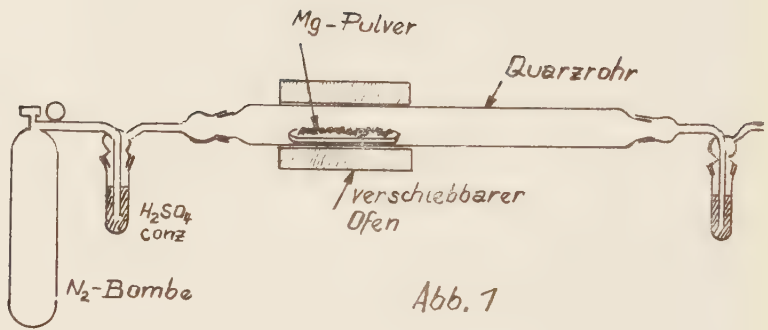
2. Darstellung von NH_3

Das auf die oben beschriebene Weise erhaltene Magnesiumnitrid wird in der auf Abb.2 (S.6) gezeigten Apparatur mit H_2O nach der Gleichung



umgesetzt. Es ist hier beabsichtigt, ein halbes Mol Ammoniak herzustellen; zu diesem Zweck werden die stöchiometrischen Mengen von 25,4 g Magnesiumnitrid und 13,5 g H_2O , wie sie sich aus obiger Gleichung ergeben, eingesetzt. Dabei wird das Magnesiumnitrid zu gleichen Anteilen auf die Fällungen F_2 und F_3 verteilt und das Wasser in Falle F_4 eingebracht. Um noch die Möglichkeit auszuschließen, daß sich trotz der stöchiometrischen Mengen noch Wasser im Reaktionsraum befindet, das das entstandene Ammoniak verunreinigen könnte, wird mit einem 50% igen Überschuss an Magnesiumnitrid gearbeitet; diese 12,7 g Mg_3N_2 werden in dem erweiterten Rohrteil zwischen F_2 und F_3 gleichmäßig verteilt.

Nachdem das Wasser in Falle F_4 mit flüssiger Luft ausgefroren wurde, evakuiert man die gesamte in Abb.2 gezeigte Anordnung einschließlich der Vorratskolben. Ist dies ge-



schehen, so werden die Hähne H_1 , H_2 , H_3 und H_5 geschlossen und das Dewargefäß mit flüssiger Luft von Falle F_4 entfernt. Ist nun das Eis in Falle F_4 aufgetaut, so kondensiert man mit Hilfe von flüssigem Stickstoff, der jetzt aus Sicherheitsgründen fortwährend verwendet wird, nach Öffnen von Hahn H_5 einen Teil des Wassers in Falle F_3 . Nach Schließen von Hahn H_5 beginnt das vorsichtige Auftauen des auf das Magnesiumnitrid aufkondensierten Wassers; unter beträchtlicher Wärmeentwicklung beginnt nun die Ammoniakbildung, die am Manometer M_2 beobachtet werden kann. Durch diese Reaktionswärme verdampft ein Teil des Wassers, ohne mit Magnesiumnitrid reagiert zu haben, dieses Wasser kondensiert in dem erweiterten Rohrteil und kann hier wiederum mit dem locker aufgeschütteten Magnesiumnitrid reagieren. Sollte das bei der Reaktion entstehende Magnesiumoxyd verkrusten, so ist das Rohr in den Schliffen drehbar angebracht, damit man immer wieder frische Magnesiumnitridoberfläche schaffen kann. Der restliche sich noch im Reaktionsraum befindende Wasserdampf wird darauf zusammen mit dem entwickelten Ammoniak in Falle F_2 kondensiert. Nachdem diese Falle wieder aufgetaut ist, wird zwei weitere Male zwischen F_3 und F_2 umkondensiert, so daß der Wasserdampf durch Reaktion mit dem Magnesiumnitrid praktisch vollkommen aus dem Reaktionsraum entfernt ist.

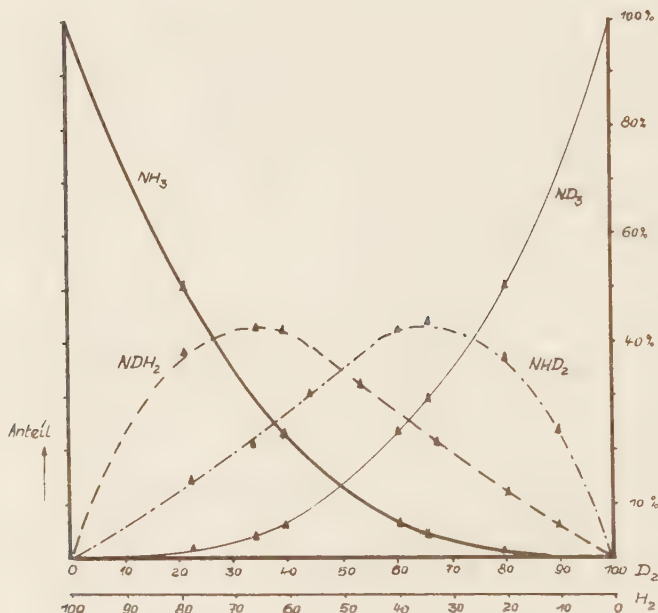
Um aber den letzten Rest Fremdgas aus dem Ammoniak zu entfernen, wird, nachdem das Ammoniak ein letztes Mal in Falle F_2 einkondensiert wurde, Hahn H_4 geschlossen und Hahn H_3 geöffnet. Das Ammoniak wird jetzt mehrmals zwischen der Falle F_1 , die mit festem Kohlendioxyd gekühlt wird, und der Falle F_2 , die weiterhin mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, fraktioniert, wozu man jeweils nach der Kondensation in Falle F_1 kurz abpumpt. Auf diese Weise kann ein Ammoniak erhalten werden, das weniger als 0,5% Fremdgase besitzt.

Dieser gesamte Arbeitsgang wird so oft wiederholt, bis das Wasser aus Falle F_4 völlig verbraucht ist.

3. Darstellung von NH_2D

Bei der Herstellung von NH_2D wird ein Gewichtsverhältnis von leichtem zu schwerem Wasser wie 2 : 1 verwendet;

der Herstellungsprozess ist der gleiche wie bei der Darstellung von NH_3 , nur daß hier im Reaktionsprodukt alle vier möglichen Komponenten vertreten sind, nämlich NH_2D , NH_3 , NHD_2 und ND_3 . Abb. 2b gibt die statistische Gleichgewichtsverteilung dieser verschiedenen Komponenten für alle



Statistische Verteilung von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3
Abb. 2b

Wasserstoff- Deuteriumverhältnisse wieder.

Bei Verwendung von 33,3% H_2 und 66,6% D_2 ist beispielsweise die Wahrscheinlichkeit für die NH_3 Bildung:

$$w_{\text{NH}_3} = 0,333^3 \quad \text{analog gilt für die übrigen Komponenten}$$

$$w_{\text{NH}_2\text{D}} = \binom{3}{1} 0,33 \cdot 0,33 \cdot 0,66$$

$$w_{\text{NHD}_2} = \binom{3}{1} 0,33 \cdot 0,66 \cdot 0,66$$

$$w_{\text{ND}_3} = 0,666^3$$

4. Darstellung von NHD_2

Auch hier sind im Reaktionsprodukt neben NHD_2 noch die anderen drei Derivate vorhanden, wenn zwei Teile schweres Wasser und ein Teil leichtes Wasser mit Magnesiumnitrid umgesetzt werden.

5. Darstellung von ND_3

Schweres Ammoniak wird in 99,5% iger Reinheit nach der Reaktionsgleichung



in der Weise hergestellt, daß man in dem bei der NH_3 -Darstellung beschriebenen Arbeitsgang anstatt H_2O 99,9% iges D_2O verwendet.

6. Darstellung von Hydrazin

Das käufliche Hydrazinsulfat wird zur Entfernung der Schwefelsäure und zur Darstellung des freien Hydrazins mit konzentrierter Kalilauge erwärmt, wobei Hydrazinhydrat der Form $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ übergeht. Um aber wasserfreies Hydrazin zu erhalten, wird dieses Hydrazinhydrat auf Bariumoxyd, das vorher im Vakuum bei 300°C etwa zwei Stunden lang entwässert wurde, aufkondensiert. Das auf diese Weise erhaltene Hydrazin ist praktisch wasserfrei und kann für die Untersuchung der Kinetik des katalytischen Zerfalls verwendet werden.

II. Beschreibung und Eichung des LKB-Vakuummeters

Für die Messung der Ammoniakdrucke zu Beginn der Reaktion wird ein LKB-Vakuummeter verwandt, dessen Messröhre in Abb.3 (S.11) zu sehen ist. Dieses Vakuummeter ist im Prinzip ein Wärmeleitungsmanometer nach Pirani, dessen Messröhre einen feinen Wolframdraht als druckempfindliches Element enthält, der als Zweig einer Brückenschaltung von einem 500 Hz Oszillator geheizt wird. Die Brücke befindet sich bei einer Heizdrahttemperatur von 150°C im Gleichgewicht; durch Verwendung einer selbstabgleichenden Brücken-

Eichkurven des LKB-Vakuummeters

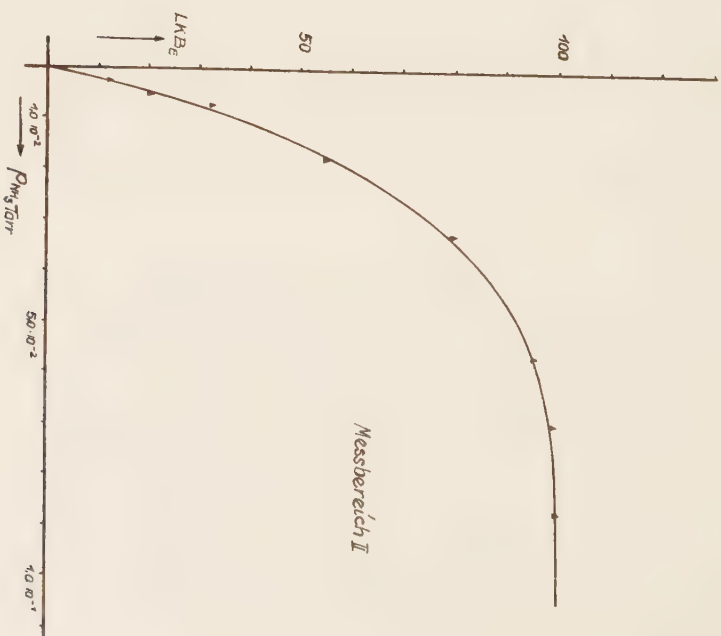
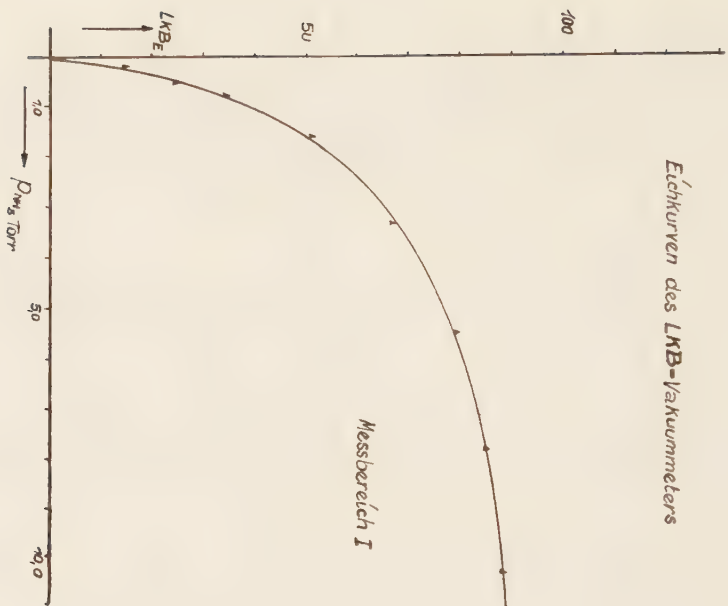
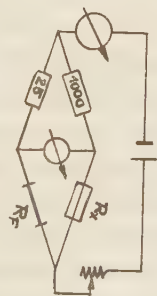
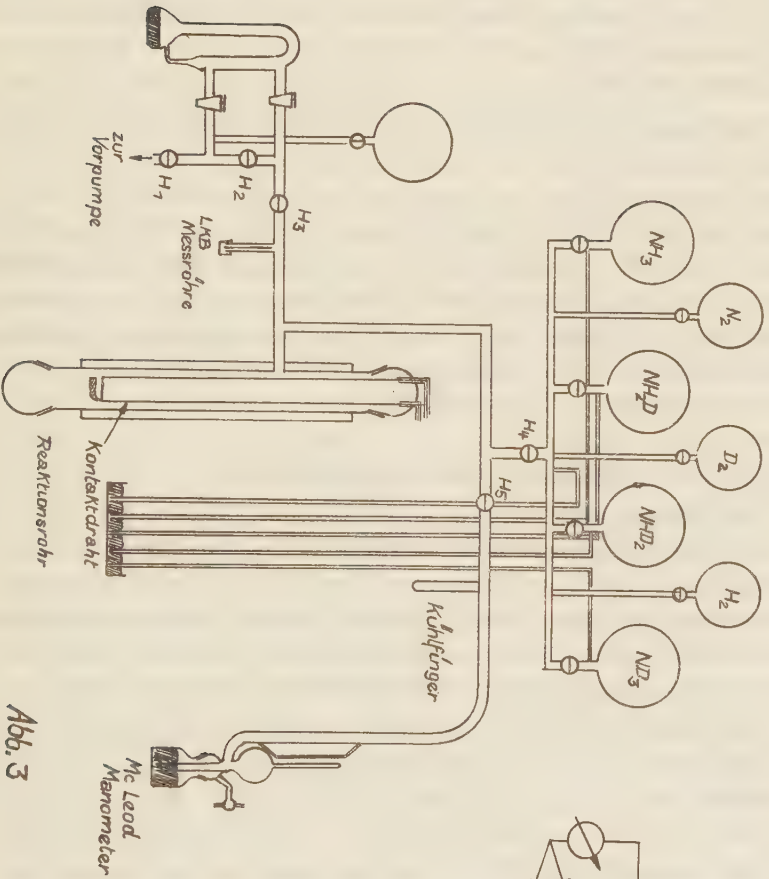


Abb. 2a



Wheatstonesche
Brücke Abb. 3a

Abb. 3

schaltung mit Gegenkopplung wird die Drahttemperatur bzw. der Widerstand des Drahtes auch bei Druckänderungen nahezu konstant gehalten. Die dazu erforderliche Spannung wird nach Gleichrichtung von einem Mikroampèremeter angezeigt und dient als Maß für den in der Messröhre herrschenden Druck.

Der Messbereich dieses Instrumentes erstreckt sich von etwa 50 Torr bis 1.10^{-4} Torr; dieser große Gesamtbereich wird unterteilt in Anzeigebereiche von 0,1 Torr bis 50 Torr und von 1.10^{-4} Torr bis 0,1 Torr. Abb.2a (S.10) zeigt die Eichkurven der beiden Anzeigebereiche des LKB-Vakuummeters, hierbei wurde der Bereich I, also zwischen 0,1 Torr und 50 Torr, mit Ammoniak gegen ein Quecksilbermanometer geeicht, während Bereich II, zwischen 1.10^{-4} und 0,1 Torr, mit einem McLeod-Manometer verglichen wurde.

III. Beschreibung der Reaktionsapparatur

Zur Verfolgung der Kinetik des Zerfalls von Protono- und Deuteroameisensäuren an widerstandsbeheizten Metallkontakten wurde von J.Block die in Abb.3 (S.11) gezeigte Hochvakuumapparatur aufgebaut, die nach Abänderung für die Verhältnisse des Ammoniakzerfalls an Metallkontakten für diese Untersuchungen benutzt werden konnte.

Im wesentlichen besteht die abgebildete Apparatur aus dem Reaktionsrohr, in dem der katalytische Ammoniakzerfall erfolgt, dem McLeod Manometer, das zur Messung des bei der Reaktion auftretenden Stickstoff- und Wasserstoffdruckes dient, und einem LKB-Vakuummeter, das zur Bestimmung des Ammoniakdruckes zu Beginn der Reaktion verwendet wird. Das Reaktionsrohr, das Kernstück der ganzen Anlage, ist so konstruiert, daß man den gewünschten Kontakt, an dem der Ammoniakzerfall untersucht werden soll, in Form eines Drahtes, gewöhnlich von 0,1 bis 0,04 mm Durchmesser, einbringen kann. In dem senkrecht stehenden Rohr wird der etwa 150 cm lange Kontaktdraht an zwei Platineinschmelzungen angelötet und mit Hilfe einer Wheatstoneschen Brückenschal-

tung (Abb.3a) dessen R_0 bestimmt. Mit einem Gewicht, das dem jeweiligen Fadenquerschnitt angepasst ist, wird der Kontakt gespannt. Mit der erwähnten Brückenschaltung kann durch einen veränderlichen Normalwiderstand jede gewünschte Temperatur am Kontaktfaden eingestellt werden; es ist also hier der Idealfall für eine Kontaktbeheizung gegeben, deren obere Grenze durch den Schmelzpunkt des Metalls bestimmt ist.

Vor Beginn einer Untersuchung wird die gesamte Apparatur über Hahn H_1 mit einer Ölpumpe bis 0,1 Torr evakuiert; jetzt pumpt man mit der parallel zu Hahn H_1 geschalteten Quecksilberdiffusionspumpe nach Schließen von Hahn H_1 und H_2 auf Ballast und kann so ein Vakuum von $1,0 \cdot 10^{-5}$ Torr erhalten. Bleibt dieser Druck über längere Zeit konstant, so wird Hahn H_3 geschlossen und es kann nun über Hahn H_4 das gewünschte Ammoniak aus den Vorratskolben in den Reaktionsraum eingelassen werden. Weitere Vorratskolben für Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff dienen zur Untersuchung der Vorbelegung sowie der Reaktionshemmung der angeführten Gase.

Der Ammoniakdruck im Reaktionsraum wird durch das LKB-Vakuummeter angezeigt, und jetzt erst wird mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke die gewünschte Reaktionstemperatur am Kontaktfaden eingestellt. Gleichzeitig beginnt nun mit einer Stoppuhr die Zeitmessung, da die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird als Zunahme der Summe aus Wasserstoff- und Stickstoffdruck pro Minute, was eine Dimension der Geschwindigkeit von Torr pro Minute bedingt.

Nach einer Minute Reaktionszeit wird Hahn H_5 geschlossen, das noch vorhandene Ammoniak im Kühlfinger mit flüssiger Luft auskondensiert, und der vorhandene Restdruck im McLeod Manometer bestimmt. Dieser Restdruck ist die Summe des aus der Ammoniakzersetzung stammenden Wasserstoff- und Stickstoffdruckes. Der Vorteil bei dieser statischen Druckmessung besteht darin, daß die Reaktion nicht unterbrochen zu werden braucht, da Reaktionsvolumen und Messvolumen zum Zeitpunkt der Messung voneinander getrennt

sind. Nach dem Auftauen des im Kühlfinger auskondensierten Ammoniaks wird Hahn H_5 geöffnet, und es kann so der Druckausgleich zwischen Reaktions- und Messvolumen erfolgen. Dieser Arbeitsgang wird so oft wiederholt, bis mit genügender Genauigkeit eine Gerade aus den Messpunkten resultiert; einen solchen Messpunkt erhält man, indem der entsprechende Wasserstoffdruck gegen die zugehörige Reaktionszeit aufgetragen wird.

Zur Untersuchung, ob die gemessene Kinetik nicht durch irgendwelche Diffusionseffekte vorgetäuscht wird, das heißt, ob die Summe der Partialdrucke von Stickstoff und Wasserstoff im Reaktionsraum die gleiche ist wie im Messvolumen, was ja unter ungünstigen Bedingungen durch Diffusionshemmungen in der statischen Messanordnung nicht der Fall zu sein bräuchte, wird nach 10 Minuten Reaktionszeit Hahn H_5 geschlossen und im selben Augenblick auch der Heizstrom des Kontaktfadens abgeschaltet. Mit Hilfe des McLeod Manometers erfolgt jetzt nach Auskondensieren des noch vorhandenen Ammoniaks die Messung des Gesamtdrucks von Wasserstoff und Stickstoff im Messvolumen. Nun wird Hahn H_5 geöffnet und es kondensiert auch noch das Ammoniak aus dem Reaktionsvolumen aus. Eine neuerliche Druckmessung erfaßt den Stickstoff und Wasserstoff sowohl aus dem Reaktionsvolumen wie aus dem Messvolumen. Ein Vergleich beider Druckwerte zeigt, daß bei dieser Messanordnung und den verwendeten Drucken keinerlei Diffusionseffekte in Erscheinung treten, denn die Werte stimmen innerhalb eines Fehlers von 3% überein.

IV. Der Zerfall von schwerem und leichtem Ammoniak an Wolfram

1. Vorbemerkungen

a) Das Gleichgewicht des Ammoniakzerfalls nach der Bruttogleichung



liegt bei Reaktionsbedingungen von 600°C und einem Druck in der Größenordnung von einigen Torr praktisch vollkommen auf der Seite von Wasserstoff und Stickstoff. Da es sich beim Ammoniakzerfall um eine endotherme Reaktion handelt, die unter Volumvermehrung verläuft, verschiebt sich mit steigender Temperatur und fallendem Druck das Gleichgewicht nach der rechten Seite; aus diesem Grund kann bei den angegebenen Reaktionsbedingungen ohne Bedenken die Rückreaktion, die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, bei allen folgenden Untersuchungen vernachlässigt werden. Ebenso können Einflüsse von den Reaktionsprodukten auf die Kinetik des Zerfalls unberücksichtigt bleiben, da höchstens 1% des vorhandenen Ammoniaks während der betrachteten Reaktionszeit katalytisch zersetzt wird.

b) Zur Untersuchung des Ammoniakzerfalls an Wolfram wird in der auf Seite 12 beschriebenen Weise ein Wolframdraht von 1500 mm Länge und 0,06 mm Durchmesser in das Reaktionsrohr eingezogen. Bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur wird mit Hilfe der Wheatstoneschen Brückenschaltung der Widerstand des Kontaktfadens bestimmt und daraus dessen Wert R_0 zu $30,65 \Omega$ ermittelt.

Die Messung des Widerstandes bei Zimmertemperatur soll mit so geringer Stromstärke geschehen, daß einerseits das Galvanometer der Brücke noch eine genügende Empfindlichkeit besitzt, andererseits aber der Kontaktdraht noch nicht geheizt wird.

Aus der Beziehung

$$R_t = R_0(1 + \alpha t)$$

$$\alpha = 0,005 \text{ (Lit.17)}$$

und dem Brückenverhältnis

$$\frac{R_x}{1000} = \frac{R_t}{25} \quad \text{gelangt man zu}$$

Widerstandswerten R_x , denen die Temperatur t des Kontaktfadens entspricht.

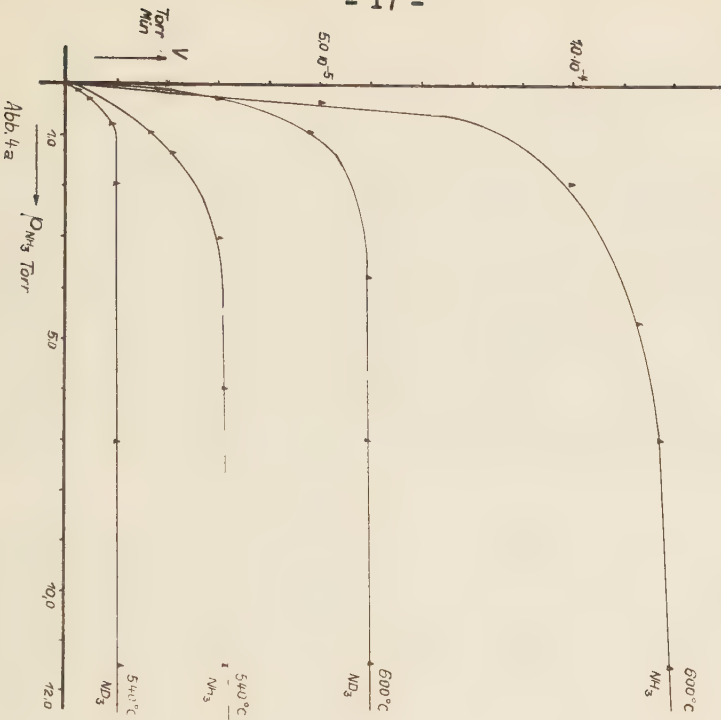
2. Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von NH_3 und ND_3 bei 540°C und 600°C

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung wird mit dem auf Seite 12 beschriebenen Messvorgang die Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit an Wolfram dadurch bestimmt, daß man bei verschiedenen bekannten Ammoniakdrucken die zeitliche Zunahme der Summe aus Wasserstoff- und Stickstoffpartialdruck bei einer bestimmten Temperatur mißt. Die erhaltenen Messpunkte für den Zerfall bei einem bestimmten Ammoniakdruck müssen eine Gerade ergeben, deren Neigung direkt die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion unter den gegebenen Bedingungen angibt.

Bestimmt man für dieselbe Substanz und bei der gleichen Temperatur aber steigenden Ammoniakdrucken diese Zerfallsgeschwindigkeiten, so wird ein Ammoniakdruckbereich erreicht, in dem sich trotz Erhöhung des Druckes die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion nicht mehr ändert; diese Geschwindigkeiten, aufgetragen gegen die zugehörigen Ammoniakdrucke, ergeben das in Abb.4a gezeigte Diagramm. Wie die Auswertung dieser graphischen Darstellung zeigt, ist der katalytische Zerfall von NH_3 bei 600°C an Wolfram bei 5 Torr nahezu druckunabhängig, also eine Reaktion nullter Ordnung. Bei der Zersetzung von ND_3 liegt der Bereich nullter Reaktionsordnung bei 600°C geringfügig niedriger; bei einer Temperatur von 540°C hingegen ist sowohl für den NH_3 - wie auch für den ND_3 -Zerfall die nullte Ordnung bei einem Ammoniakdruck zwischen 2 und 3 Torr erreicht. Die Geschwindigkeit des Ammoniakzerfalls in nullter Ordnung wird als Geschwindigkeitskonstante k bezeichnet und dient für alle Betrachtungen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit druckunabhängig sein muß.

Für die druckabhängige Reaktionsgeschwindigkeit des Ammoniakzerfalls gilt zunächst nach Abb.4a

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = v = \frac{k \cdot p_{\text{NH}_3}}{b + p_{\text{NH}_3}}$$



$$\text{oder } \frac{1}{V} = \frac{b}{K}(p_{\text{NH}_3})^{-1} + \frac{1}{K}$$

Aus diesen Gleichungen ist der Adsorptionskoeffizient b (Torr) von besonderer Bedeutung, und, um ihn zu bestimmen, werden in Abb.4b die reziproken Ammoniakdrücke gegen die reziproken Reaktionsgeschwindigkeiten aufgetragen. Aus der Steigung der resultierenden Geraden kann der Quotient b/k ermittelt werden. Da der Streckenabschnitt durch den Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate, also $1/k$ bekannt ist, kann so der Wert für den Adsorptionskoeffizienten b , der den Ammoniakdruck angibt, der der halben maximalen Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, erhalten werden.

NH ₃	600°C	540°C	ND ₃	600°C	540°C
b(Torr)	0,5	0,25		0,42	0,22
k(Torr/min)	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-5}$		$6,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Tab. 1

3. Aktivierungsenergien von NH₃, NH₂D, NHD₂ und ND₃

Nachdem nun durch die Messung der Kinetik des Ammoniakzerfalls an Wolfram die Druckbereiche für die erste, gebrochene und nullte Ordnung festgelegt sind, können die Aktivierungsenergien des Zerfalls der verschiedenen deuterierten Ammoniake an Wolfram in nullter Ordnung durch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Bei einem konstanten Ammoniakdruck von 5 Torr wird die Ammoniakzerfallsgeschwindigkeit in einem Temperaturintervall von 540°C bis 620°C gemessen.

Nach der Arrheniusschen Gleichung

$$k = A e^{-\frac{q}{RT}} \quad \text{oder} \quad \log k = \log A - \frac{q}{RT \cdot 2,3}$$

kann man die Aktivierungsenergien q der einzelnen Ammoniake dadurch ermitteln, daß man, wie dies in Abb.5 getan ist,

Aktivierungsenergien von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3
an Wolfram

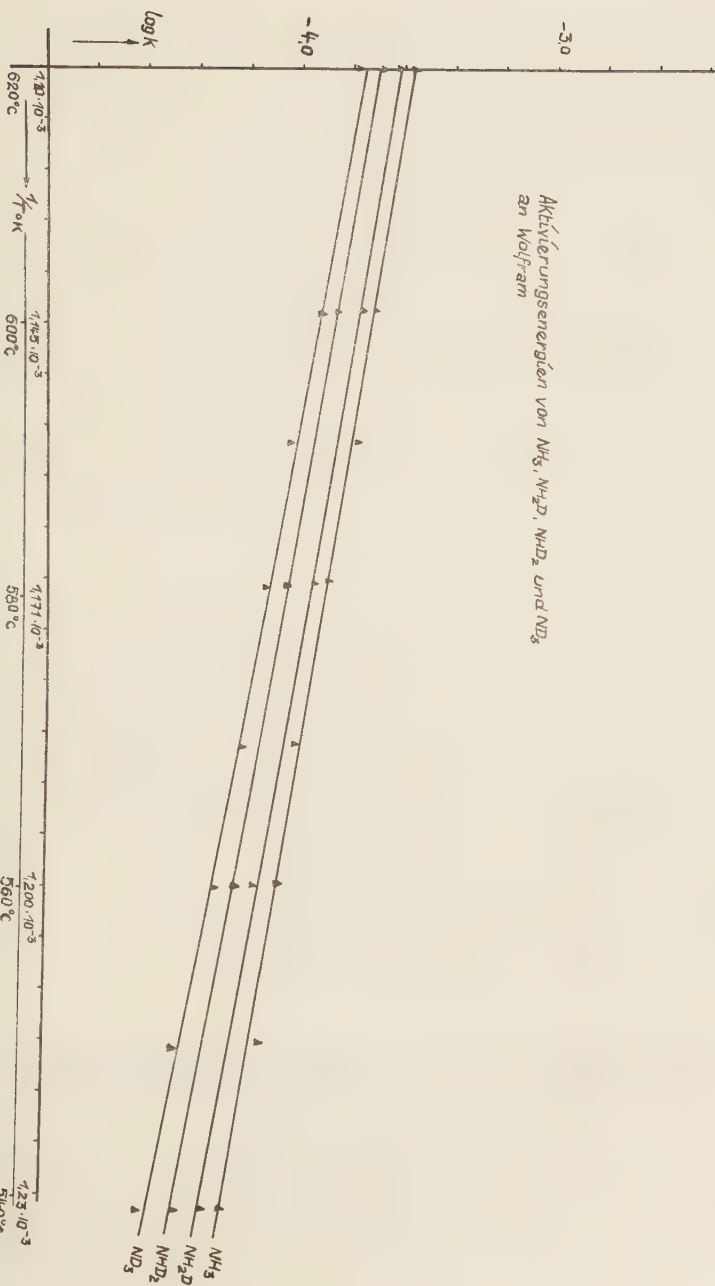


Abb. 5

den Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die reziproke absolute Temperatur aufträgt. Die Steigung der für jedes der Ammoniake erhaltenen Geraden ergibt direkt die jeweilige Aktivierungsenergie am Wolframkontakt in der nullten Ordnung. Dabei besitzt das NH_3 mit 40,2 kcal/Mol die niedrigste Aktivierungsenergie und das ND_3 mit 41,8 kcal/Mol die höchste, diese Differenz von 1,6 kcal/Mol deckt sich unter Berücksichtigung der Fehlergrenze praktisch vollkommen mit den 1,3 kcal/Mol, die sich als Unterschied der Nullpunktsenergien von NH_3 und ND_3 rechnerisch aus den Frequenzen der N-H bzw. N-D Bindungsstretschwingungen ergeben. (Lit.29)

Aus der Arrheniusgeraden läßt sich neben der Aktivierungsenergie auch noch der in der angeführten Gleichung auftretende Faktor A, der sogenannte Häufigkeitsfaktor, berechnen.

$$\log A = \log k + \frac{q}{RT.2,3}$$

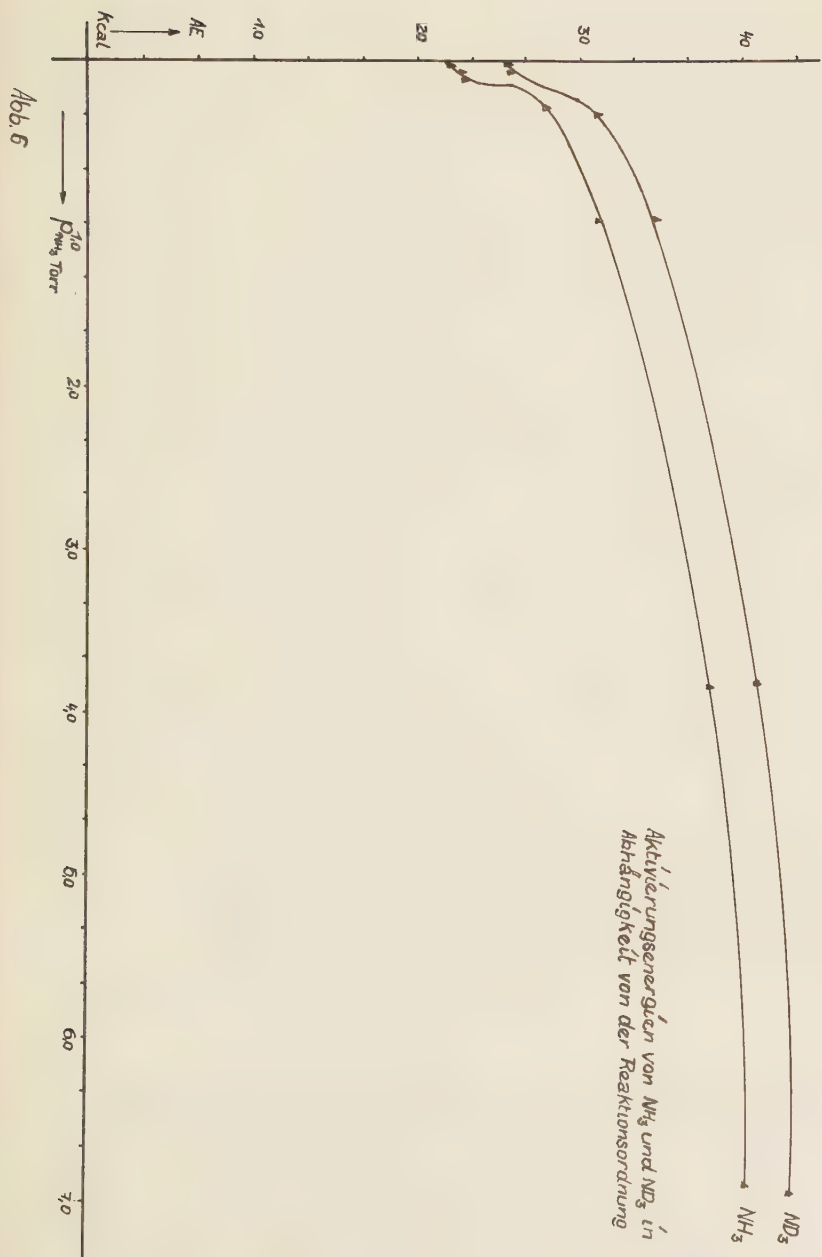
Es ist aber wenig sinnvoll, Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren der verschiedenen deuterierten Ammoniake miteinander zu vergleichen, wie das in der Theta-Regel geschieht, denn wie aus Tab.2 ersichtlich ist, sind die Unterschiede in den Aktivierungsenergien so gering, daß sie noch innerhalb der experimentell bedingten Fehlergrenze liegen.

	NH_3	NH_2D	NHD_2	ND_3
q(kcal/Mol)	40,20	39,86	40,90	41,80
log A	6,10	6,03	6,20	6,30

Tab. 2

4. Die Aktivierungsenergien von NH_3 und ND_3 in Abhängigkeit von der Reaktionsordnung an Wolfram

Bei heterogenen Oberflächenreaktionen tritt, wie neben M.Polanyi (Lit.39) und C.N.Hinshelwood (Lit.43) insbesondere G.-M.Schwab (Lit.18) und J.Block (Lit.19) zeigen konnten,



eine in der Kinetik sonst unbekannte Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Reaktionsordnung auf. Zur Beobachtung dieses Effekts wird das Verhalten der Aktivierungsenergien des NH_3 - und ND_3 -Zerfalls beim Übergang von der nullten zur gebrochenen und in die erste Ordnung untersucht. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit des Zerfalls in einem Druckbereich von $1 \cdot 10^{-2}$ Torr bis 7 Torr bestimmt. Die Aktivierungsenergien E , die aus den einzelnen Arrheniusgeraden erhalten werden, trägt man gegen die Ammoniakdrucke auf und erhält so das in Abb.6 gezeigte Diagramm. Die so resultierenden Funktionen für NH_3 und ND_3 stellen die erste und nullte Reaktionsordnung dadurch dar, daß in jedem Bereich die Aktivierungsenergien trotz Veränderung der Ammoniakdrucke konstant bleiben.

Die Aktivierungsenergie des NH_3 -Zerfalls an Wolfram sinkt von 40,2 kcal/Mol in der nullten Reaktionsordnung bis auf 22,7 kcal/Mol in der ersten, die Differenz beider Aktivierungsenergien, auch als differentielle Adsorptionswärme λ_H bezeichnet, beträgt somit 17,5 kcal/Mol. Die Adsorptionswärme λ_D für ND_3 an Wolfram ist um 1,5 kcal/Mol geringer und wird zu 16,0 kcal/Mol aus der Differenz der Aktivierungsenergien von 41,8 kcal/Mol in der nullten Ordnung und 25,8 kcal/Mol in der ersten Ordnung erhalten.

$q(\text{kcal/Mol})$	40,2	37,5	30,5	27,0	23,0	22,7
$p_{\text{NH}_3}(\text{Torr})$	7,0	4,0	1,0	0,25	0,03	0,01
$q(\text{kcal/Mol})$	41,8	39,0	33,5	27,5	25,6	25,8
$p_{\text{ND}_2}(\text{Torr})$	7,0	4,0	1,0	0,25	0,03	0,01

Tab. 3

5. Einflüsse von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff auf die Kinetik des NH_3 -Zerfalls an Wolfram

a) Einfluss von H_2 , D_2 und N_2 auf die Anfangsgeschwindigkeit

Bei allen Druck-Zeit-Diagrammen, aus denen die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion abgelesen werden kann, tritt

Druck-Zeit-Diagramm des NH_3 Zerfalls an Wolfram

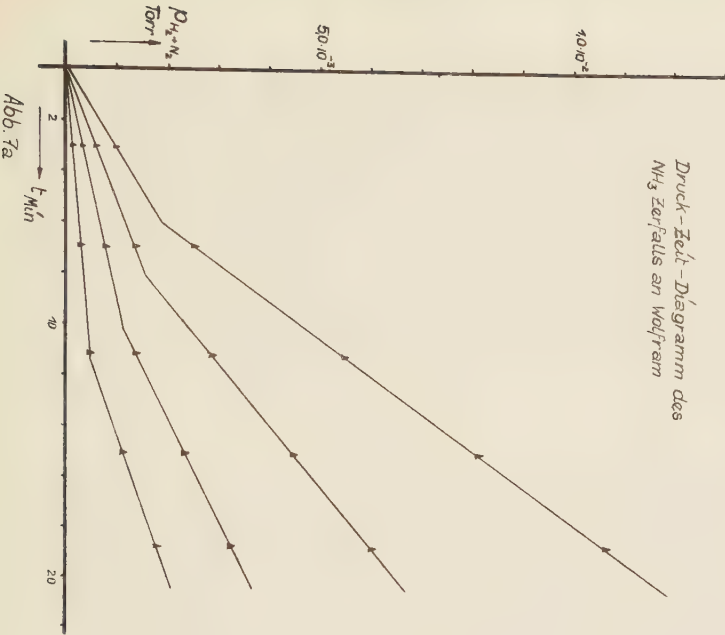


Abb. 7a

Einfluss von H_2 , D_2 und N_2 auf die Anfangsgeschwindigkeit des NH_3 Zerfalls an Wolfram

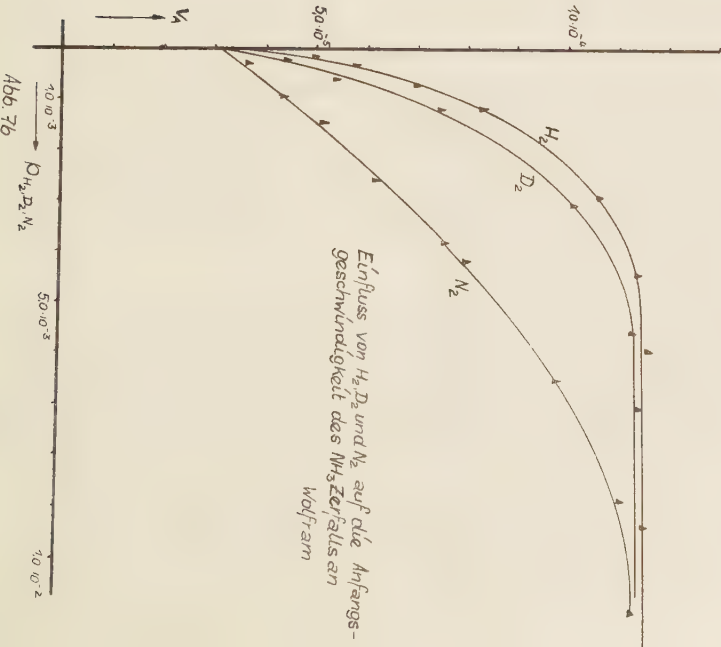


Abb. 7b

ein Knick in der Geraden auf (vgl. Abb.7a). Zur Erklärung dieses Effekts wird vor der Messung der Zerfallsgeschwindigkeit von NH_3 der Kontakt mit verschiedenen Wasserstoff-, Deuterium- und Stickstoffdrucken vorbelegt; es geschieht dies in der Weise, daß von einem der Gase Drucke zwischen 1.10^{-4} Torr und 1.10^{-2} Torr in das Reaktionsgefäß gebracht werden und dann am Kontakt jeweils vier Minuten lang in dem vorher gemessenen Gasdruck die Reaktionstemperatur von 600°C eingestellt wird. Nun erst wird in allen Fällen bei einem Ammoniakdruck von 8 Torr die Zerfallsgeschwindigkeit gemessen.

Besonderes Augenmerk wird dabei auf das Verhalten der Anfangsgeschwindigkeit des Ammoniakzerfalls mit steigendem Vorbelegungsdruck gerichtet; Abb.7b, die graphisch die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit vom zugehörigen Vorbelegungsdruck an Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff wiedergibt, zeigt, daß keines der verwendeten Gase bis zu einem Vorbelegungsdruck von 1.10^{-2} Torr einen Einfluss auf die Grenzggeschwindigkeit $1,15.10^{-4}$ Torr/Min des Ammoniakzerfalls bei 600°C in nullter Reaktionsordnung an Wolfram besitzt. Die Anfangsgeschwindigkeit hingegen ist sowohl abhängig von der Höhe des Vorbelegungsdruckes als auch von der Art des verwendeten Gases. So bewirkt bereits ein Wasserstoffdruck von $3,0.10^{-3}$ Torr, daß die Anfangsgeschwindigkeit des Ammoniakzerfalls gleich der Endgeschwindigkeit wird, mit anderen Worten, die Kurve im Druck-Zeit-Diagramm vgl. Abb.7a wird linear.

Bei der Deuteriumvorbelegung wird die Bedingung für die Stetigkeit der Druck-Zeit-Kurve nur geringfügig nach einem höheren Druck, auf $4,5.10^{-3}$ Torr Deuterium verschoben, während aber ein Stickstoffdruck von 1.10^{-2} Torr notwendig ist, damit die Druckzunahme von Beginn der Reaktion an linear erfolgen kann.

b) Einflüsse von H_2 und N_2 auf den NH_3 -Zerfall in nullter Ordnung an Wolfram

Einfluss von H_2 und D_2 auf den NH_3 -Zerfall
an Wolfram in gebrochener Ordnung.

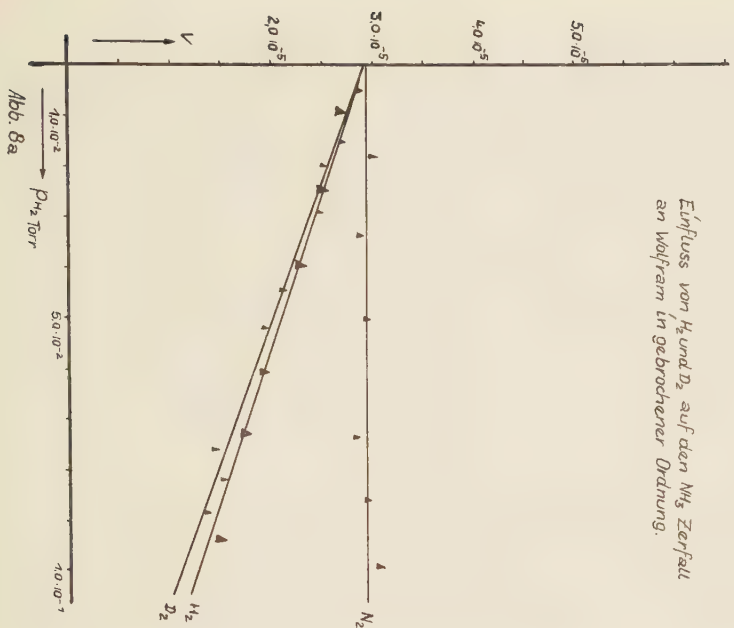


Abb. 8a

Einfluss von H_2 auf den NH_3 -Zerfall
an Wolfram in nullter Ordnung.

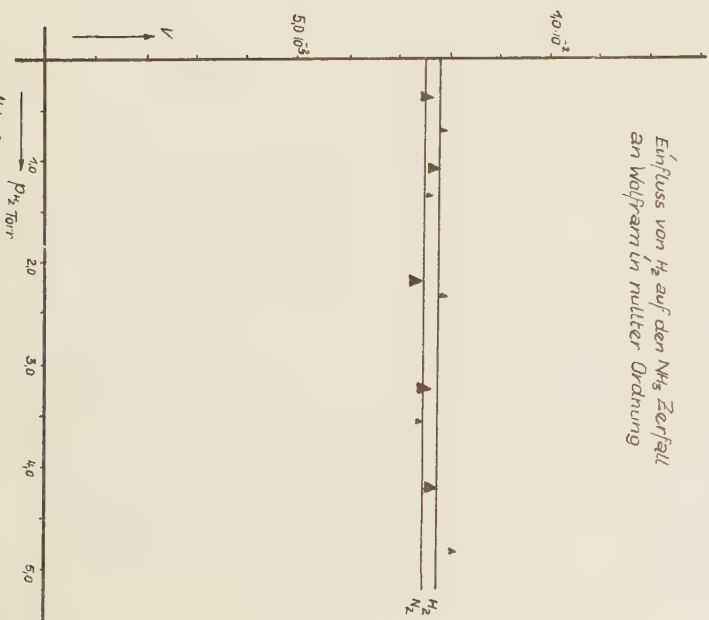


Abb. 8b

Da das zur Messung des Reaktionsdruckes verwendete McLeod Manometer nur Drucke bis etwa 0,1 Torr zu bestimmen gestattet, war es notwendig, um Einflüsse von Wasserstoff und Stickstoff auf die Kinetik des Ammoniakzerfalls an Wolfram in der nullten Ordnung zu untersuchen, den Reaktionsumsatz zu steigern und die Reaktion über eine längere Zeitspanne als bisher zu betrachten, da das an Stelle des McLeod Manometers benützte Quecksilbermanometer nur Reaktionsdrucke in der Größenordnung von einem Torr mit genügender Genauigkeit zu messen erlaubt. Der vermehrte Reaktionsumsatz wird durch eine Vergrößerung der Kontaktfläche erreicht, indem der Kontaktdraht mehrfach durch den Reaktionsraum gespannt wird.

Bei einem Ammoniakanfangsdruck von 8 Torr und einer Kontakttemperatur von 600°C wird eine Reaktionsgeschwindigkeit von $7,6 \cdot 10^{-3}$ Torr/Min erreicht, die sich selbst bei Zugabe von bis zu 5 Torr Wasserstoff oder Stickstoff nur innerhalb der versuchsbedingten Fehlergrenzen ändert, wie dies in Abb.8b gezeigt ist.

c) Einflüsse von H_2 , D_2 und N_2 auf den Ammoniakzerfall an Wolfram in gebrochener Reaktionsordnung

Anders als in der nullten Ordnung verhalten sich Wasserstoff und Deuterium beim Ammoniakzerfall in der gebrochenen Ordnung an Wolfram. Bei einem Ammoniakanfangsdruck von 0,1 Torr und einer Kontakttemperatur von 600°C zeigen Wasserstoff und Deuterium eine Hemmung erster Ordnung; die etwas voneinander abweichenden Effekte (siehe Abb.8a) von Wasserstoff und Deuterium dürften wohl noch innerhalb der Fehlergrenze zu suchen sein. Dabei bewirkt ein Wasserstoff- bzw. Deuteriumdruck von 50% des Gesamtgasdruckes eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit von $2,9 \cdot 10^{-5}$ Torr/Min bei ungehemmter Reaktion auf $1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr/Min. Unabhängig vom Stickstoffdruck ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Ammoniakzerfalls auch in der gebrochenen Ordnung, wie dies aus Abb.8a zu entnehmen ist.

6. Der kinetische Isotopieeffekt von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 an Wolfram

Neben der Messung der Kinetik war das eigentliche Ziel der Untersuchung des Zerfalls von schwerem und leichtem Ammoniak an Metallkontakten die Bestimmung des Isotopieeffekts, d.h. die Bestimmung des Verhältnisses der Zerfallsgeschwindigkeiten von NH_3 zu NH_2D , NHD_2 und ND_3 . Diese Isotopieeffekte werden in der angeführten Reihenfolge mit α_1 , α_2 und α_3 bezeichnet:

$$\alpha_1 = \frac{k_{\text{NH}_3}}{k_{\text{NH}_2\text{D}}} \quad \alpha_2 = \frac{k_{\text{NH}_3}}{k_{\text{NHD}_2}} \quad \alpha_3 = \frac{k_{\text{NH}_3}}{k_{\text{ND}_3}}$$

Der experimentell erhaltene Wert für α_3 entspricht dabei einem ND_3 , das zu 99,5% deuteriert ist, während sich die Werte von α_1 und α_2 nur auf einen Anteil von maximal 44% an NH_2D bzw. NHD_2 im Gleichgewicht mit den drei jeweiligen anderen Komponenten beziehen.

a) Druckabhängigkeit des Isotopieeffekts

Mit fallendem Druck nimmt - wie die Reaktionsgeschwindigkeit - auch der Isotopieeffekt ab; dagegen erreicht der Isotopieeffekt in der nullten Ordnung bei etwa 8 Torr Ammoniakdruck seinen maximalen Wert, der sich auch bei weiterer Drucksteigerung nicht mehr ändert, wie die ebenfalls gleichbleibende Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich nullter Ordnung. Der Isotopieeffekt von NH_3 und ND_3 , mit α_3 bezeichnet, sinkt beim Übergang von der nullten, über die gebrochene, in die erste Reaktionsordnung bei 540°C von $\alpha_3 = 1,8$ über $\alpha_3 = 1,19$ auf $\alpha_3 = 1,06$. Dieser letzte Wert für den Isotopieeffekt in erster Ordnung stammt vermutlich aus einem Gebiet bestimmender Adsorptionsgeschwindigkeiten, in dem ein theoretischer Wert für $\alpha_3 = \sqrt{20/17} = 1,08$ zu erwarten wäre. Diese Zusammenhänge werden graphisch durch die Abb.9a und 9b wiedergegeben.

b) Temperaturabhängigkeit des Isotopieeffekts

Neben der Druckabhängigkeit zeigt der Isotopieeffekt

Temperaturabhängigkeit des
Isoplethieffekts an Wolfram

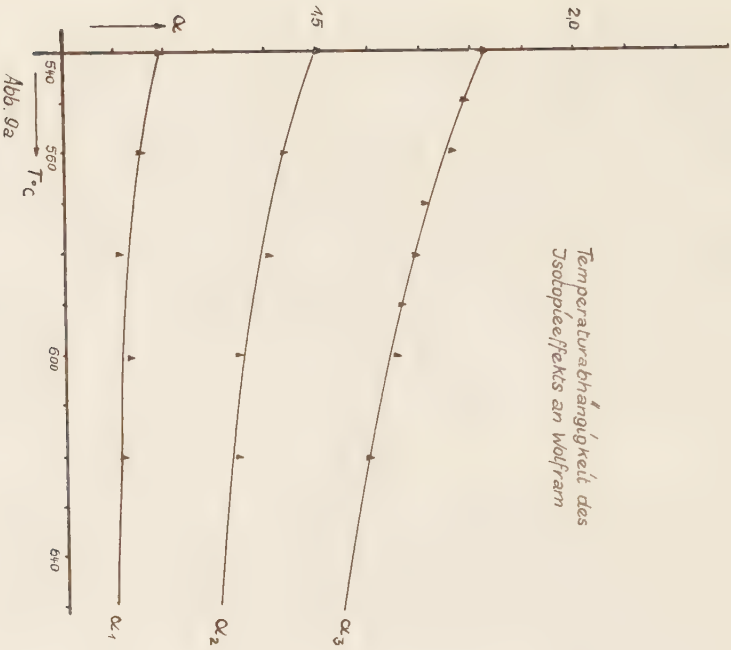


Abb. 9a

α_3 in gebrochener und erster
Ordnung an Wolfram

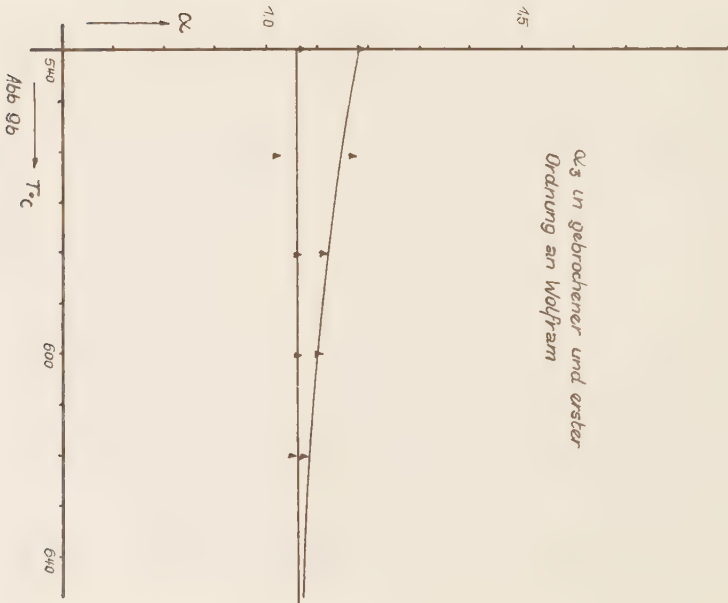


Abb. 9b

auch noch eine Temperaturabhängigkeit, die aus Abb.9a und Tabelle 4 zu ersehen ist. Theoretisch ist ein solches Verhalten zu erwarten, denn mit fallender Temperatur machen sich hauptsächlich quantenmechanische Größen bemerkbar, während bei höheren Temperaturen die klassischen Geschwindigkeitsverhältnisse überwiegen.

Qualitativ zeigt nun Abb.9a, daß mit fallender Temperatur alle Isotopieeffekte exponentiell ansteigen; mit steigenden Temperaturen hingegen nähern sich α_1 , α_2 und α_3 asymptotisch Werten, die zwischen 1,0 und 1,4 liegen. Für α_3 , den Isotopieeffekt des 100% ig deuterierten ND_3 , wurde die Temperaturabhängigkeit bis 1000°C verfolgt; α_3 scheint sich dabei einem Wert von 1,4 zu nähern, was dem theoretisch für alle Isotopieeffekte einer völlig deuterierten Substanz erwarteten Betrag von $\sqrt{2} = 1,41$ entspricht. Die Größen von α_1 und α_2 sind insofern hier von geringerer Bedeutung, weil sie immer ein Gleichgewichtsgemisch von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 erfassen.

	540°C	550°C	560°C	570°C	580°C	590°C	600°C
v_{NH_3}	$1,9 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^4$
v_{ND_3}	$1,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^5$
α_3	1,83	1,81	1,76	1,77	1,73	1,70	1,68
v_{NH_3}	$1,9 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^4$
v_{NHD_2}	$1,3 \cdot 10^5$		$2,4 \cdot 10^5$		$4,6 \cdot 10^5$		$7,4 \cdot 10^5$
α_2	1,51		1,44		1,39		1,35
v_{NH_3}	$1,9 \cdot 10^5$		$3,4 \cdot 10^5$		$6,4 \cdot 10^5$		$1,0 \cdot 10^4$
v_{NDH_2}	$1,6 \cdot 10^5$		$3,2 \cdot 10^5$		$5,9 \cdot 10^5$		$8,9 \cdot 10^5$
α_1	1,20		1,11		1,08		1,12

Tabelle 4

In Tabelle 4 bedeutet V die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit für das im Index angeführte Ammoniak.

Der Isotopieeffekt α_3 in gebrochener Reaktionsordnung
LKB = 70 II

	540°C	560°C	580°C	600°C	620°C
v_{NH_3}	$8,9 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$
v_{ND_3}	$7,5 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$
α_3	1,19	1,18	1,12	1,13	1,09

Tab.5

Der Isotopieeffekt α_3 in erster Reaktionsordnung
LKB = 30 II

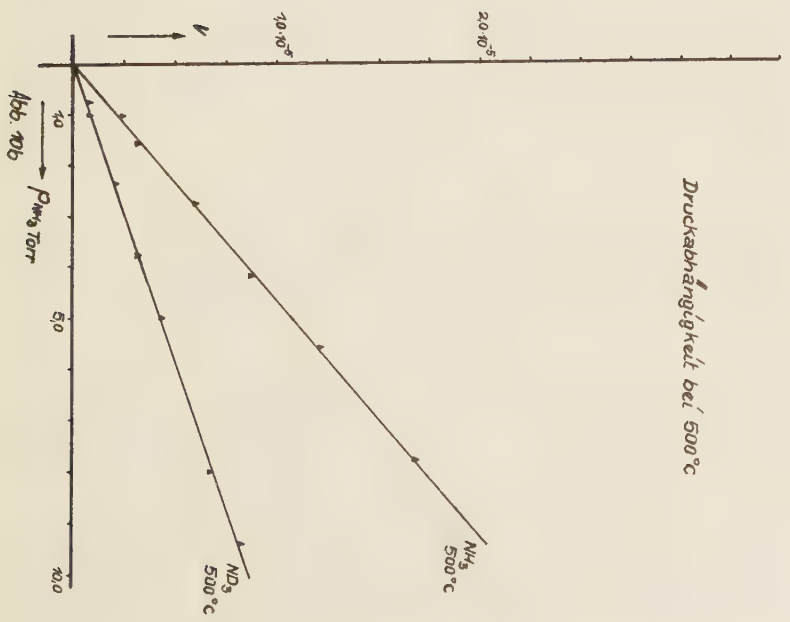
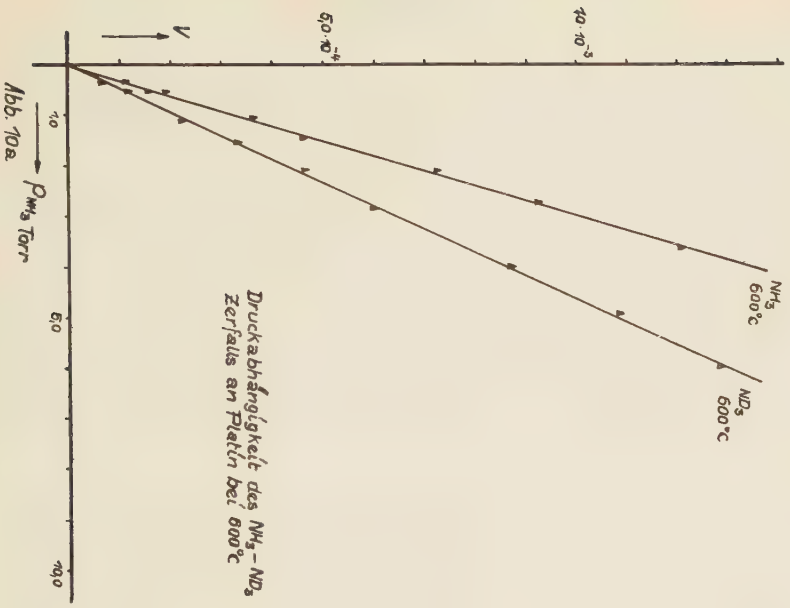
	540°C	560°C	580°C	600°C	620°C
v_{NH_3}	$7,5 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$
v_{ND_3}	$7,6 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$
α_3	0,99	1,02	1,05	1,05	1,04

Tab.6

V. Der Zerfall von schwerem und leichtem Ammoniak an Platin

Um weitere Argumente für einen Mechanismus des Ammoniakzerfalls an Nichteisenkatalysatoren zu erhalten, wird neben dem Ammoniakzerfall an Wolfram auch der an Platin untersucht.

Zu diesem Zweck wird ein Platindraht von 1700 mm Länge und 0,05 mm Durchmesser in der auf Seite 12 beschriebenen Weise in das Reaktionsrohr eingespannt. Nachdem der Widerstand bei null Grad Celsius zu $87,44 \Omega$ ermittelt wurde, kann mit Hilfe der Wheatstoneschen Brückenschaltung jede beliebige Temperatur bis etwa 600°C eingestellt werden; Temperaturen über 600°C sind an einem gespannten Platinfaden insofern problematisch, als Platin bei Rotglut ziemlich leicht dehnbar wird, was ein Reißen des Fadens zur Folge haben kann.



1. Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von NH_3 und ND_3 an Platin

Bei Temperaturen von 500°C und 600°C werden die Zerfallsgeschwindigkeiten von NH_3 und ND_3 an Platin in Abhängigkeit vom Ammoniakanfangsdruck bestimmt. Wie nun aus den Diagrammen 10a und 10b hervorgeht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Ammoniakzerfalls in einem Druckbereich von $1 \cdot 10^{-2}$ Torr bis 10 Torr direkt proportional dem Ammoniakdruck. Aus dieser Proportionalität, ausgedrückt durch die Gleichung

$$V = k \cdot p$$

erkennt man den Ammoniakzerfall an Platin in dem angegebenen Temperatur- und Druckbereich als eine Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für den Ammoniakzerfall an Platin, das Produkt von k und b aus der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion erster Ordnung, wird für jede Temperatur aus der Steigung der Geraden von Abb. 10a und Abb. 10b erhalten. In Tabelle 7 sind diese Geschwindigkeitskonstanten k' für NH_3 und ND_3 bei 500°C und 600°C zusammengestellt; k' als Quotient einer Geschwindigkeit mit der Maßeinheit Torr/min und eines Druckes besitzt dabei die Dimension Min^{-1} .

NH_3	$k'(\text{Min}^{-1})$	ND_3	$k'(\text{Min}^{-1})$
600°C	$3,15 \cdot 10^{-4}$		$2,08 \cdot 10^{-4}$
500°C	$2,10 \cdot 10^{-6}$		$1,00 \cdot 10^{-6}$

Tab.7

2. Aktivierungsenergien von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 an Platin

Zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien der einzelnen Ammoniake an Platin in der ersten Reaktionsordnung wird die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit der vier Substanzen in einem Temperaturbereich von 500°C bis 600°C von zehn zu zehn

Grad gemessen. Der Ammoniakanfangsdruck, der innerhalb des Bereichs definierter erster Reaktionsordnung beliebig gewählt werden kann, beträgt bei allen weiteren Experimenten 0,75 Torr.

Aus dem Logarithmus der Zerfallsgeschwindigkeiten, aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur, resultieren die vier Arrheniusgeraden, deren Steigungen die Aktivierungsenergien ergeben (Abb.11). Diese sind zusammen mit den zugehörigen Häufigkeitsfaktoren in Tabelle 8 aufgeführt.

	NH ₃	NH ₂ D	NHD ₂	ND ₃
q(kcal)	46,5	48,1	51,7	53,7
log A	7,97	8,48	9,28	9,62

Tab. 8

Im Gegensatz zum Ammoniakzerfall an Wolfram, wo der Unterschied in den wahren Aktivierungsenergien nullter Ordnung nahezu gleich ist dem Unterschied der Nullpunktsenergien, ist es hier sinnvoll, die Aktivierungsenergien der ersten Reaktionsordnung an Platin, wegen des größeren Unterschieds für die einzelnen Ammoniake, mit den zugehörigen Häufigkeitsfaktoren in Beziehung zu setzen.

G.-M.Schwab und E.Cremer (Lit.20) fordern in der Theoregeln eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Häufigkeitsfaktors und der Aktivierungsenergie vergleichbarer Reaktionen am gleichen Kontakt. Abb.13b gibt diese Beziehung wieder und bestätigt sie bestens für die vorliegende katalytische Reaktion.

3. Einflüsse von H₂, D₂ und N₂ auf die Kinetik des NH₃-Zerfalls an Platin

a) Einfluss von H₂, D₂ und N₂ auf die Anfangsgeschwindigkeit

Genau wie bei den Untersuchungen des Ammoniakzerfalls an Wolfram, tritt bei Platin als Katalysator

Aktivierungsenergien des NH_3 Zerfalls
an Platin

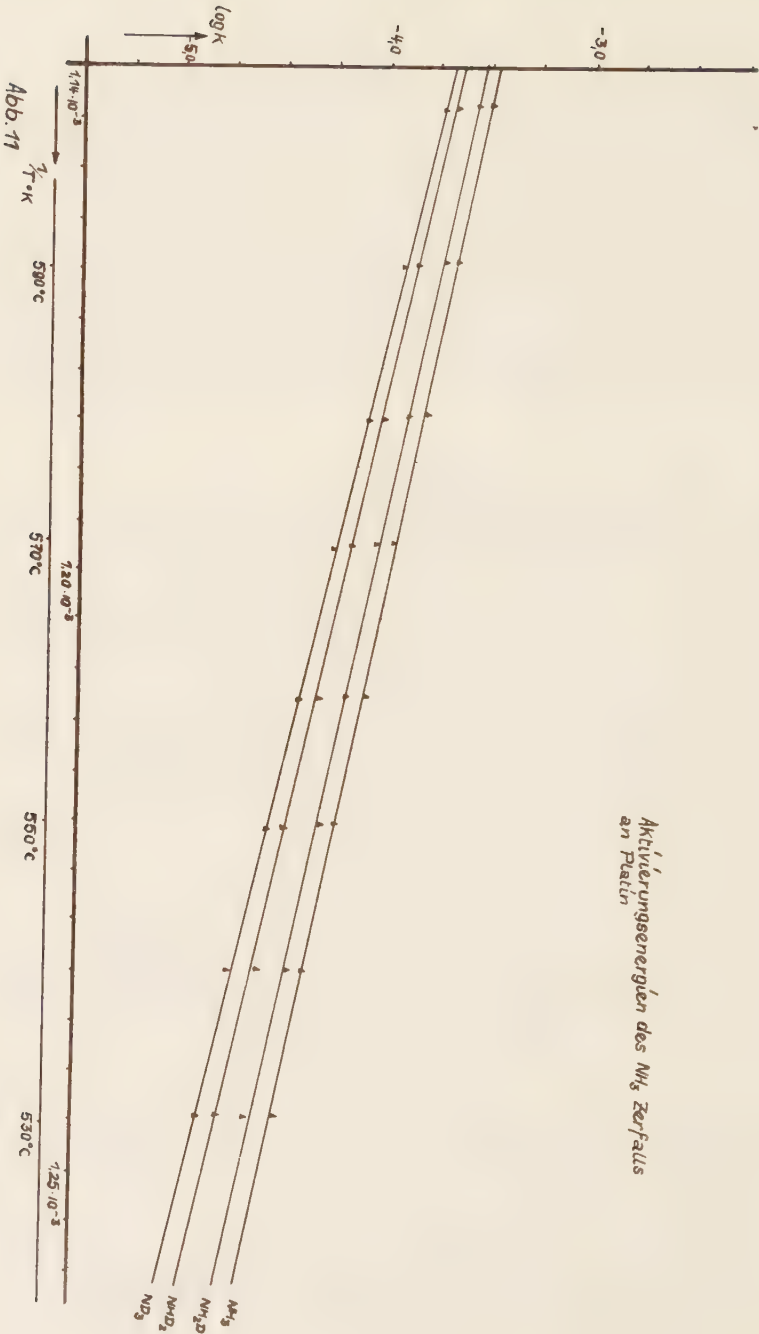
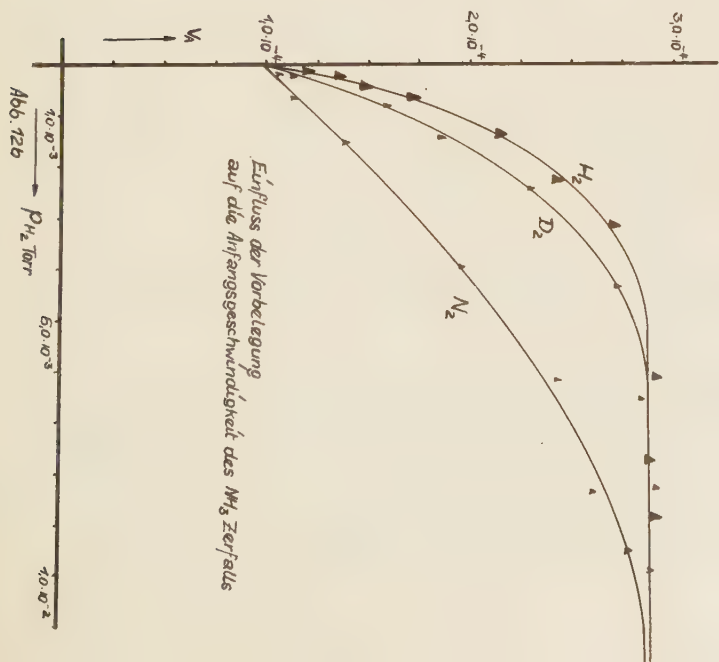
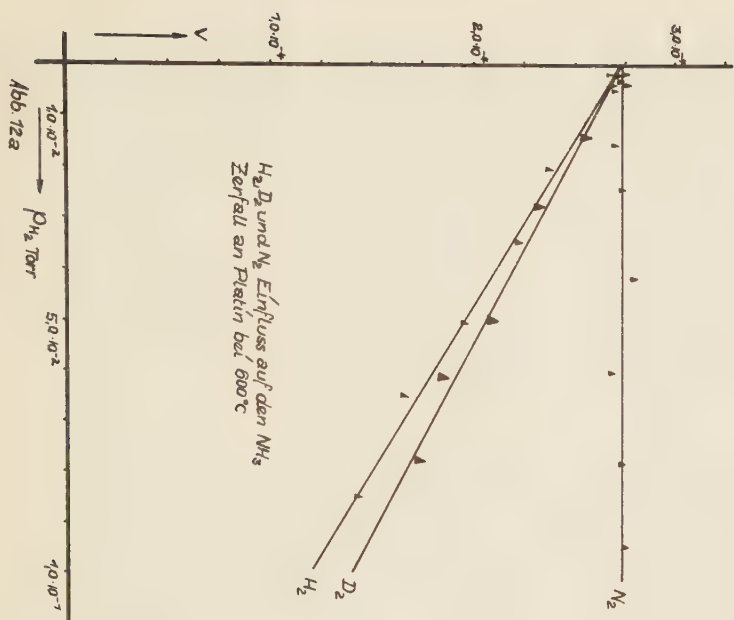


Abb. 11



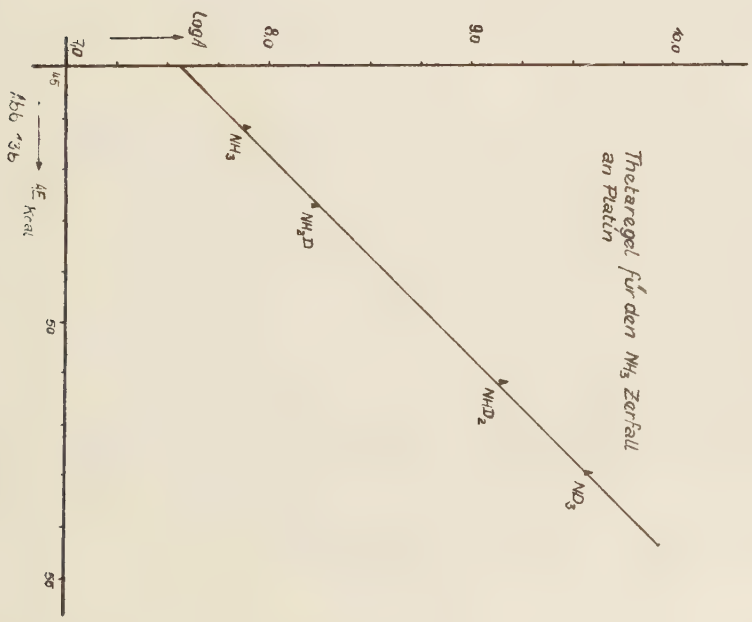
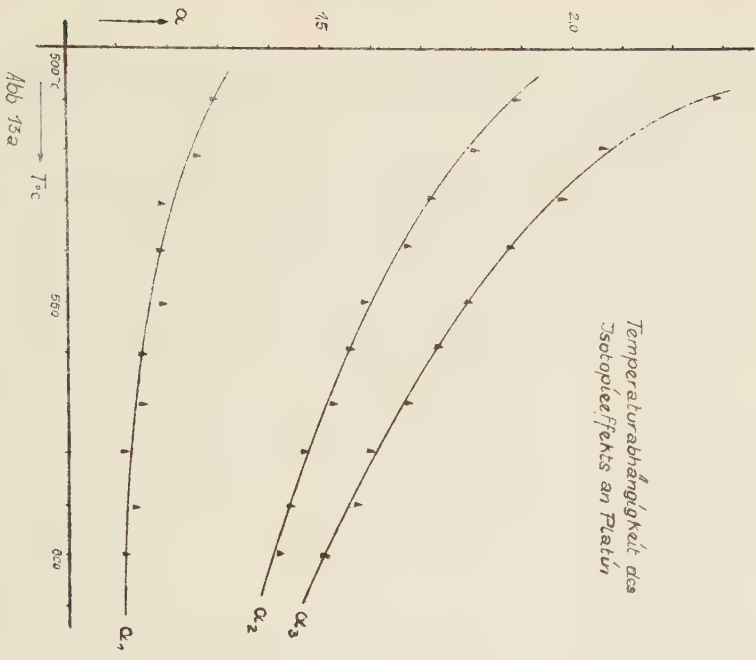
für diese Reaktion ein Knick in der Druck-Zeit-Kurve auf. Auch hier geht der anfänglich flachere Kurventeil, die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion, mit mehr oder minder hohen Vorbelegungsdrucken an Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff schließlich in die Endgeschwindigkeit über. Die Drucke der vorbelegenden Gase, bei denen von Beginn der Reaktion an eine lineare Druckzunahme der Reaktionsprodukte gewährleistet ist, decken sich für die Reaktionen an beiden Kontakten, wie dies aus Abb.12b zu erkennen ist.

b) Einfluss von H_2 , D_2 und N_2 auf die Endgeschwindigkeit in der ersten Reaktionsordnung

Bei Vorbelegungsdrucken an Wasserstoff und Deuterium von über 3% des Ammoniakanfangsdruckes machen sich im Gegensatz zu Wolfram deutliche Hemmungseinflüsse dieser Gase bemerkbar. So sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Ammoniakanfangsdruck von 0,5 Torr von $2,79 \cdot 10^{-4}$ Torr/min ohne Vorbelegung auf $1,5 \cdot 10^{-4}$ Torr/min bei einem Vorbelegungsdruck von $8,0 \cdot 10^{-2}$ Torr Wasserstoff, während ein Druck von $8,0 \cdot 10^{-2}$ Torr Deuterium die Reaktionsgeschwindigkeit nur bis $1,7 \cdot 10^{-4}$ Torr/min vermindert; dieser unterschiedliche Einfluss von Wasserstoff und Deuterium dürfte jedoch noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenze liegen.

Im Gegensatz zu diesen Befunden ist die Stickstoffvorbelegung ohne Einfluss auf die Endgeschwindigkeit des Ammoniakzerfalls an Platin.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß Wasserstoff und Deuterium auf den Ammoniakzerfall an Platin eine Reaktionshemmung erster Ordnung ausüben, während die Kinetik unabhängig ist von der Stickstoffvorbelegung. Graphisch wird dieses Verhalten von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff durch Abb.12a wiedergegeben.



4. Der kinetische Isotopieeffekt von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 an Platin

Im Gegensatz zu dem Befund an Wolfram als Zersetzungskontakt, wo der Isotopieeffekt in der ersten Reaktionsordnung einen temperaturunabhängigen konstanten Wert von 1,06 annimmt, wird bei der Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeiten der verschieden deuterierten Ammoniakke in erster Ordnung an Platin in allen Fällen ein wesentlich höherer Isotopieeffekt experimentell erhalten.

Diese Isotopieeffekte α_1 , α_2 und α_3 zeigen in einem Druckbereich von $1,0 \cdot 10^{-2}$ Torr bis etwa 10 Torr keine Druckabhängigkeit, sondern lediglich die theoretisch erwartete Temperaturabhängigkeit, die zwischen 500°C und 600°C untersucht wurde und aus Abb.13a und Tabelle 9 zu ersehen ist.

Gemeinsam hat der kinetische Isotopieeffekt an Wolfram wie Platin, daß dieser jeweils so lange druckunabhängig bleibt, solange man sich mit den Druckänderungen in einer definierten, durch Kinetikmessungen bekannten Reaktionsordnung bewegt.

	v_{NH_3}	v_{ND_3}	α_3	$v_{\text{NH}_2\text{D}}$	α_1	v_{NHD_2}	α_2
510°C	$1,3 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^6$	2,35	$1,0 \cdot 10^5$	1,27	$6,7 \cdot 10^6$	1,90
520°C	$1,7 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^6$	2,20	$1,4 \cdot 10^5$	1,25	$1,0 \cdot 10^5$	1,75
530°C	$2,6 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	2,05	$2,1 \cdot 10^5$	1,25	$1,5 \cdot 10^5$	1,70
540°C	$4,0 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$	1,92	$3,2 \cdot 10^5$	1,26	$2,4 \cdot 10^5$	1,66
550°C	$5,5 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	1,84	$4,6 \cdot 10^5$	1,20	$3,5 \cdot 10^5$	1,56
560°C	$7,9 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	1,76	$6,7 \cdot 10^5$	1,19	$5,3 \cdot 10^5$	1,50
570°C	$1,1 \cdot 10^4$	$6,1 \cdot 10^5$	1,72	$9,1 \cdot 10^5$	1,16	$7,2 \cdot 10^5$	1,47
580°C	$1,6 \cdot 10^4$	$8,9 \cdot 10^5$	(1,80)	$1,4 \cdot 10^4$	1,15	$1,1 \cdot 10^4$	1,45
590°C	$2,2 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$	1,63	$1,9 \cdot 10^4$	1,15	$1,5 \cdot 10^4$	1,44
600°C	$2,8 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	1,58	$2,5 \cdot 10^4$	1,13	$2,0 \cdot 10^4$	1,39

Tab. 9

VI. Der Zerfall von Hydrazin an Platin

Ein Reaktionsmechanismus des katalytischen Ammoniakzerfalls an Wolfram und Platin, der nach den Ergebnissen der Kinetikmessungen und der Isotopieeffekte denkbar wäre, führt über das Hydrazin als Zwischenprodukt. Aus diesem Grund schien es interessant, das Verhalten von Hydrazin an einem der beiden Kontakte zu untersuchen.

Grundsätzlich besitzt das Hydrazin für den katalytischen Zerfall drei Reaktionsmöglichkeiten:



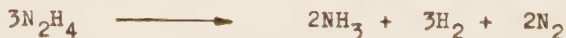
Welche der drei Reaktionen für den Zerfall an Platin in Frage kommt, das soll durch die Änderung der Molzahl bei der Reaktion entschieden werden.

Aus einer Ampulle mit reinstem Hydrazin gelangen 5 Torr Hydrazindampf in den Reaktions- und Messraum. Ohne daß der Platinkontaktfaden geheizt wird beginnt sofort die Zerfallsreaktion, erkennbar durch das Ansteigen des Druckes im LKB-Vakuummeter. Katalysiert wird der Hydrazinzerfall durch einen 150°C heißen Wolframfaden, der als Wärmeleitfähigkeitszelle in der LKB-Messröhre dient, da die Reaktion durch Abschalten des Vakuummeters zum Stillstand kommt. Innerhalb von 2 Minuten ist die Reaktion abgeschlossen, dabei steigt der Druck von LKB = 70I, entsprechend 5 Torr Hydrazin, sofort nach dem Einlaß, auf LKB = 80I, also auf 11,5 Torr nach Beendigung der Reaktion. Dieser Enddruck kann selbst durch einen 400°C heißen Platinkontakt nicht mehr verändert werden, was auf einen völligen Abschluss der Reaktion deutet. Erst bei Kontakttemperaturen von über 500°C setzt wieder eine sehr langsame Reaktion ein, was auf einen Zerfall des primär aus dem Hydrazin entstandenen Ammoniaks schließen läßt.

Da bei konstantem Volumen die Druckänderung proportional der Änderung der Molzahl ist, entstehen aus einem Mol Hydrazin beim katalytischen Zerfall 2,2 Mol an Reaktionsprodukten. Ein Vergleich mit Reaktionsgleichung III zeigt, daß nach dieser Gleichung aus einem Mol Hydrazin theoretisch 2,33 Mol an Reaktionsprodukten zu erwarten wären.

Neben einem unkondensierbaren Anteil, bestehend aus Wasserstoff und Stickstoff, enthält das Reaktionsprodukt des katalytischen Hydrazinzerfalls noch ein Gas, das sich mit flüssigem Sauerstoff auskondensieren läßt; nach Gleichung III handelt es sich hierbei um Ammoniak, denn Hydrazin selber kommt dafür bei einer Kontakttemperatur von 400°C , bei der der kondensierbare Anteil unverändert erhalten bleibt, nicht mehr in Frage.

Nach der Beendigung der Reaktion sinkt der Druck der Reaktionsprodukte durch Auskondensieren mit flüssigem Sauerstoff von LKB = 80I auf LKB = 76I, was einer Druckverminderung um 3,5 Torr von 11,5 Torr auf 8,0 Torr entspricht. Dieser Enddruck von 8 Torr unkondensierbarer Reaktionsprodukte bedeutet gegenüber dem Anfangsdruck von 5 Torr Hydrazin eine Volumvermehrung um das 1,6 fache. Theoretisch wäre aus Gleichung III ein Wert von 1,67 zu erwarten. Somit dürfte aus diesen stöchiometrischen Betrachtungen der Reaktionsablauf des katalytischen Hydrazinzerfalls nach der Bruttogleichung

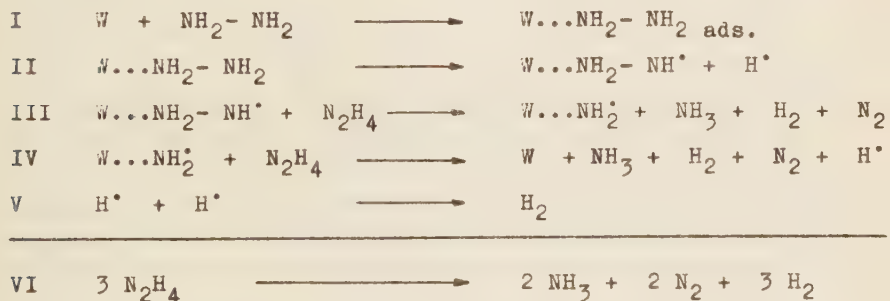


als gesichert anzusehen sein.

Nicht dagegen wird die Frage des Reaktionsmechanismus für den Hydrazinzerfall durch diese Überlegungen berührt. L.F.Audrieth und B.Ackerson (Lit.21) vermuten, daß Hydrazin primär katalytisch in Wasserstoff und Stickstoff zerfällt, erst in sekundärer Reaktion soll dann der primär gebildete Wasserstoff zwei Molekeln Hydrazin zu Ammoniak reduzieren.

Im Gegensatz zu diesen Vermutungen stehen Arbeiten von H.Knollmüller (Lit.22), der versucht hat, Hydrazin mit Wasserstoff unter allen möglichen Bedingungen zu Ammoniak zu reduzieren, aber in keinem Fall einen Erfolg damit erzielt hat.

Betrachtet man weiterhin den rasanten Reaktionsablauf im vorliegenden Experiment, sowie die Möglichkeit, daß Hydrazin oberhalb gewisser Schwellwertsbedingungen für Druck und Temperatur, die hier verständlicherweise nicht zu erreichen versucht wurden, explosionsartig zu zerfallen vermag, so liegt es doch nahe, für den katalytischen Hydrazinzerfall einen verzweigten Radikalkettenmechanismus folgender Art zu fordern.



C. Theorie und Diskussion

I. Struktur und Bindungsverhältnisse der Ammoniakmolekel

Aus der Untersuchung der Raman- und IR-Spektren folgt, daß das Ammoniakmolekül eine symmetrische dreiseitige

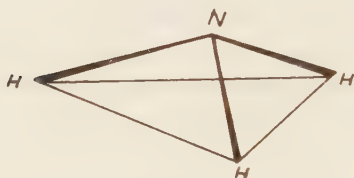


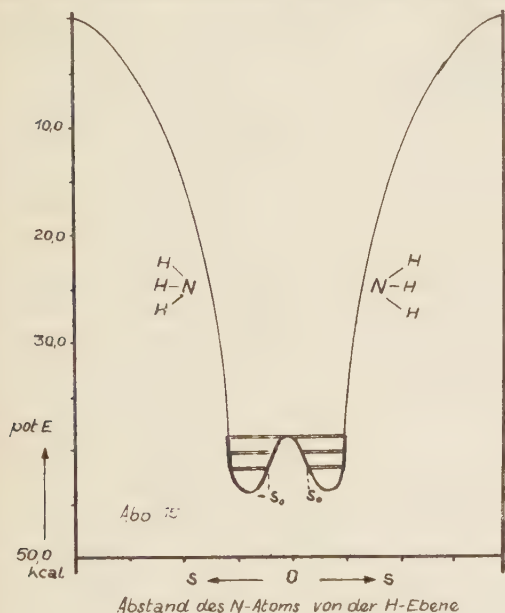
Abb.14

Pyramide mit einem permanenten elektrischen Dipolmoment darstellt. Die Pyramidenspitze bildet das Stickstoffatom mit einem einsamen Elektronenpaar, das für das Dipolmoment verantwortlich ist,

während an den drei Ecken der Pyramidengrundfläche Wasserstoffatome sitzen, die homöopolar mit dem Stickstoff verknüpft sind. Die Stickstoff-Wasserstoffbindungen besitzen überwiegend p-Charakter, das einsame Elektronenpaar hingegen wird von zwei s-Elektronen mit leichter p-Bastardisierung gebildet, zum Unterschied von der sp^3 -Bastardisierung der vier Kovalenzen bei einer tetraedrischen Struktur.

C.E.Cleeton und N.H.Williams (Lit.23) entdeckten 1934 eine Absorption des Ammoniake im Mikrowellengebiet. Dieses sogenannte Inversionsspektrum des Ammoniake war lange Zeit das einzig bekannte Mikrowellenabsorptionsspektrum. Zu der Entstehung dieses Inversionsspektrums kommt es beim Ammoniak wegen des Vorhandenseins zweier zueinander inverser Atomanordnungen, die durch Umlappen der Wasserstoffatome oder - wie man meist weniger zutreffend sagt - durch "Hindurchschwingen" des Stickstoffatoms durch die Ebene der Wasserstoffatome ineinander übergehen. Da der Potentialberg hinreichend klein ist, sind im Ammoniak alle Atom-schwingungen mit denen der anderen spiegelbildlichen Form gekoppelt, so daß jeder Schwingungsterm in sogenannte In-

versionsdubletts aufgespalten ist. Da die Kopplung und damit auch die Aufspaltung umso größer sind, je niedriger der Potentialberg ist, der die beiden stabilen Atom-



anordnungen energetisch trennt, hängt die Differenz zwischen den Inversionsniveaus von der Rotationsanregung ab. So wird bei der Rotation um die Molekelachse durch die Zentrifugalverzerrung die Pyramide abgeflacht, damit der Potentialberg erniedrigt und so das Umklappen erleichtert. Abb.15 gibt die Abhängigkeit der potentiellen Energie

vom Abstand des Stickstoffatoms von der Wasserstoffebene wieder.

Von ganz besonderem Interesse sind die Atomgrundschwingungen des Ammoniakmoleküls, von denen die Frequenz der "bond stretching vibration" zur Berechnung des theoretischen Isotopieeffekts verwendet wird. Das Ammoniakmolekül besitzt zwei symmetrische und zwei entartete Grundschwingungen, deren Frequenzen für NH_3 und ND_3 aus Tabelle 10 zu entnehmen sind. Als eigentliche Bindungsstretschwingung ist dabei ν_1 von Abb.16 anzusprechen, deren Frequenz auch hier zur Berechnung der Isotopieeffekte verwendet wird.

	NH ₃	ND ₃
$\nu_1 (\text{cm}^{-1})$	3335,9	2419,0
$\nu_2 (\text{cm}^{-1})$	931,6	748,6
$\nu_3 (\text{cm}^{-1})$	3414,0	2555,0
$\nu_4 (\text{cm}^{-1})$	1627,5	1191,0

Tab. 10

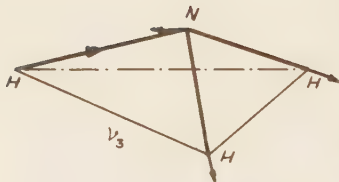
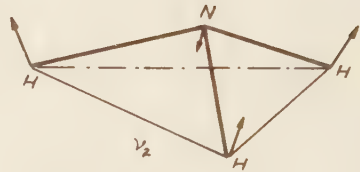
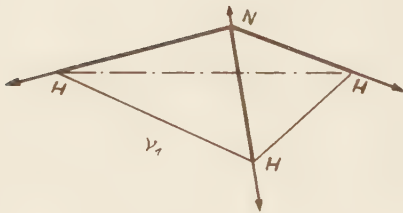
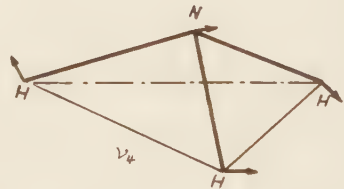


Abb. 16



Grundschwingungen des Ammoniakmoleküls

II. Die Kinetik des Ammoniakzerfalls an Wolfram und Platin

1. Reaktionsordnung des Zerfalls

Wegen der größeren Übersichtlichkeit wurden die experimentellen Befunde beim Zerfall von leichtem und schwerem Ammoniak an Wolfram und Platin getrennt voneinander aufgeführt. Im folgenden sollen die Ergebnisse in der Diskussion gemeinsam behandelt werden.

In Übereinstimmung mit Arbeiten von C.N.Hinshelwood und Burk (Lit.24), J.C.Taylor und J.C.Jungers (Lit.25), G.M.Schwab (Lit.26), C.H.Kunsmann (Lit.27), Perevesenseff, Motscham und Roginsky (Lit.28) und R.M.Barrer (Lit.29) wurde in der vorliegenden Arbeit der Ammoniakzerfall an Wolfram bei Drucken über 5 Torr und einer Temperatur von 600°C als eine Reaktion nullter Ordnung erhalten. Bei einigen der Autoren liegt der Druckbereich nullter Ordnung wohl deshalb geringfügig höher, zwischen 10 Torr und 20 Torr, weil in diesen Fällen die Reaktionstemperaturen zwischen 1000°K und 1300°K lagen. Bei all diesen Druck- und Temperaturbedingungen für die nullte Ordnung dieser Reaktion kann man die Ammoniakadsorptionsschicht an Wolfram in erster Näherung als gesättigt betrachten, eine Druckerhöhung hat also keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

Beim Übergang zu niedrigeren Drucken wird bei $1,0 \cdot 10^{-2}$ Torr über die gebrochene, die erste Reaktionsordnung erreicht. In dieser ersten Reaktionsordnung wird ein temperatur- und druckunabhängiger Wert des Isotopieeffekts von $\alpha_3 = 1,06$ erhalten; dieser Wert, verglichen mit dem theoretisch zu erwartenden Isotopieeffekt für eine geschwindigkeitsbestimmende Diffusion von $\sqrt{20/17} = 1,08$, legt die Vermutung nahe, daß es sich hier um eine Stossreaktion handeln könnte.

Wie aber bereits G.-M.Schwab und G.Drikos (Lit.32) zeigen konnten, erlauben kinetische Untersuchungen keine Aussage darüber, ob eine Reaktion aus der Adsorptionsschicht oder durch Stoss erfolgt. Das gleiche Ergebnis wurde auch bei einem Vergleich der theoretisch zu erwartenden Isotopieeffekte für eine Reaktion durch Stoss und eine Reaktion aus der Adsorptionsschicht erhalten, denn der Isotopieeffekt einer Reaktion aus der Adsorptionsschicht unterscheidet sich theoretisch nicht von dem Isotopieeffekt, der aus einer Stossreaktion zu erwarten wäre.

Angesichts dieser Tatsachen ist ernsthaft zu überlegen, ob eine Unterscheidung zwischen einer Stossreaktion und einer Reaktion aus der Adsorptionsschicht überhaupt physikalisch sinnvoll sein kann. Wenn das Wesen einer katalytischen Reaktion darin besteht, daß die reagierende Molekel mit dem Kontakt in energetische Wechselwirkung tritt, so ist es möglich, daß die kinetische Energie einer Gasmolekel, die auf den Kontakt auftrifft, genügt, um die Molekel zu zerstören. Einen solchen Reaktionsablauf müßte man für eine Stoßreaktion fordern, wenn die Molekel keine Gelegenheit zur Akkommodation am Kontakt hat. Ist diese energetische Wechselwirkung des stoßenden Moleküls mit dem Katalysator aber realisiert, dann ist das ganze Problem der Stoß- oder Adsorptionsreaktion nur mehr eine Frage der Verweilzeit der reagierenden Molekeln am Kontakt. Diese Modellvorstellung wurde die völlige Identität von Adsorptions- und Stoßreaktion unter den gegebenen experimentellen Voraussetzungen verständlich machen.

Im Gegensatz zu den Befunden an Wolfram stellt der Ammoniakzerfall an Platin in einem beobachteten Druckbereich von $1,0 \cdot 10^{-2}$ Torr bis 10 Torr zwischen 500°C und 600°C eine Reaktion erster Ordnung dar; die Reaktionsgeschwindigkeit ist also direkt proportional dem Ammoniakdruck. Dieses Ergebnis wird durch Arbeiten von G.-M. Schwab (Lit.30) und J.K. Dixon (Lit.31) bestätigt.

2. Einfluss von H_2 , D_2 und N_2 auf die Endgeschwindigkeit des NH_3 -Zerfalls

Bei Kinetikmessungen ist der Einfluss, den die Reaktionsprodukte auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausüben, ganz besonders interessant. Aus der Tatsache, daß in den vorliegenden Untersuchungen maximal 1% des vorhandenen Ammoniaks katalytisch zersetzt wird, ergibt sich die Notwendigkeit, dem Ammoniak vor der Reaktion entsprechende Mengen Reaktionsprodukte beizumischen, um deren Einflüsse auf den Reaktionsablauf zu untersuchen.

Wie G.-M.Schwab (Lit.33) und J.K.Dixon (Lit.31) bereits früher zeigen konnten, wird der katalytische Ammoniakzerfall an Platin durch Wasserstoff nach erster Ordnung gehemmt (vgl. Abb.12a); Deuterium hat einen ähnlichen Einfluss, nur scheint die Hemmung durch Deuterium weniger stark zu sein, ein Effekt, der noch innerhalb des experimentell bedingten Fehlers liegt. Stickstoff hingegen zeigt keinerlei Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, so daß die Gleichung

$$-\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}}$$

die Kinetik des katalytischen Ammoniakzerfalls an Platin wiederzugeben vermag.

Ganz anders scheint zunächst der Fall bei Wolfram als Katalysator für diese Reaktion zu liegen. In nullter Reaktionsordnung hat nämlich weder Wasserstoff noch Stickstoff einen Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit, ein Befund, den, als er zum ersten Mal von C.N.Hinshelwood (Lit.24) veröffentlicht wurde, G.-M.Schwab (Lit.33) stark angezweifelt hat; und in der Tat zeigt der Ammoniakzerfall an Wolfram die gleiche Wasserstoffhemmung erster Ordnung, wenn man sich mit dem Ammoniakanfangsdruck auch nur geringfügig in der gebrochenen Reaktionsordnung befindet, eine Tatsache, durch die die Ergebnisse beider Autoren miteinander verknüpft werden.

Theoretisch bedeutet dieses Verhalten des Wolframs, daß, solange die Adsorptionsschicht mit Ammoniak gesättigt ist, der Wasserstoff wegen seiner geringeren Adsorptionswärme und der damit verbundenen schwächeren Adsorption keine Chance hat, in den Reaktionsmechanismus in der Chemisorptionsschicht einzugreifen. Durch eine Druckverminderung wird die völlige Besetzung aller vorhandenen Oberflächenplätze verhindert; ein jetzt hinzugemischter Wasserstoff kann durch Adsorption am Kontakt in einen Reaktionsschritt

des Ammoniakzerfalls eingreifen, der durch einen in geschwindigkeitsbestimmender Reaktion entstehenden Wasserstoff gekennzeichnet ist. Stickstoff zeigt genau wie in nullter auch in gebrochener Ordnung keinen Einfluss auf die Endgeschwindigkeit des Ammoniakzerfalls an Wolfram, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Beziehung:

$$-\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = \frac{k' \cdot P_{\text{NH}_3}}{1 + B P_{\text{NH}_3} + C P_{\text{H}_2}} \quad \text{wobei } B = \frac{1}{5}$$

wiedergegeben werden kann. Bei noch niedrigeren Ammoniakdrucken wird der hemmende Wasserstoff noch stärker adsorbiert und man erhält für die Zerfallsgeschwindigkeit schließlich

$$-\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}}$$

dieselbe Gleichung, die die Geschwindigkeit des Ammoniakzerfalls an Platin darstellt.

Diese Zusammenhänge legen die Vermutung nahe, daß der Unterschied in den Geschwindigkeitsgleichungen für den Ammoniakzerfall an Wolfram und Platin jeweils in dem Verhältnis der differentiellen Adsorptionswärmen von Ammoniak und Wasserstoff zu suchen ist. Untersuchungen differentieller Adsorptionswärmen von Ammoniak und Wasserstoff an verschiedenen Metallen durch M. Wahba und C. Kemball (Lit.34) ergaben, daß das Verhältnis der Adsorptionswärmen von Ammoniak und Wasserstoff an Platin über den ganzen Bedeckungsbereich kleiner ist als das Adsorptionswärmenverhältnis an Wolfram, was praktisch nichts anderes heißt, als daß der Wasserstoff verglichen mit Ammoniak an Platin stärker adsorbiert wird als an Wolfram.

Eine glänzende Bestätigung fand die Geschwindigkeitsgleichung für den Ammoniakzerfall an Platin durch eine theoretische Arbeit von K.J. Laidler, S. Glasstone und H. Eyring (Lit.35), die mit Hilfe der Transition-State-Theory (Lit.38)

eine Geschwindigkeit des gehemmten Ammoniakzerfalls an Platin berechneten und sie dann mit einem von G.-M. Schwab und H.Schmidt (Lit.36) experimentell ermittelten Wert verglichen. Die Übereinstimmung war ausgezeichnet.

3. Einfluss von H_2 , D_2 und N_2 auf die Anfangsgeschwindigkeit des NH_3 -Zerfalls

Unabhängig vom Katalysator und unbeeinflusst von der Art der untersuchten Reaktion (vgl. Lit.37) ist die Erscheinung, daß die Anfangsgeschwindigkeit einer katalytischen Reaktion in der beschriebenen Versuchsanordnung sich wesentlich von der konstanten Endgeschwindigkeit, die zwischen 5 und 10 Minuten nach Beginn der Reaktion erreicht wird, unterscheidet (vgl. Abb.7a).

Beim Ammoniakzerfall an Wolfram und Platin kann eine lineare Druckzunahme von Wasserstoff und Stickstoff dadurch erreicht werden, daß der Kontakt mit Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff vorbelegt wird. Diese Vorbelegungsmengen sind so gering, daß sich eine eventuelle Hemmungseigenschaft eines dieser Gase noch nicht auf die Endgeschwindigkeit auswirken kann. Graphisch wird der Einfluss der verschiedenen Vorbelegungsrucke von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff auf die Anfangsgeschwindigkeit des Ammoniakzerfalls bei $600^{\circ}C$ an Wolfram und Platin durch die Abbildungen 7b (S.23) und 12b (S.35) wiedergegeben. Wie leicht aus diesen Diagrammen zu entnehmen ist, liegen die Druckbereiche für jedes der vorbelegenden Gase, bei denen von Beginn der Reaktion an eine lineare Druckzunahme der Reaktionsprodukte erfolgt, bei Platin und Wolfram als Katalysator ziemlich genau gleich, was vermuten läßt, daß die Ursache für dieses Verhalten in der experimentellen Anordnung und in einer ganz spezifischen Eigenart der für die Vorbelegung verwendeten Gase zu suchen ist.

Für den zu Anfang einer Reaktion ohne Vorbelegung immer vorhandenen Unterschied zwischen Anfangs- und Endgeschwin-

digkeit dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit der thermische Akkommodationskoeffizient β des reagierenden Ammoniaks verantwortlich sein. Treffen dabei Ammoniakmolekeln der Temperatur T_1 auf die Kontaktoberfläche mit der Temperatur T_2 , so verlassen diese die Oberfläche wieder mit der Temperatur T'_2 . Der Akkommodationskoeffizient β gibt diese Temperaturverteilung wieder durch die Beziehung

$$\beta = \frac{T'_2 - T_1}{T_2 - T_1} \quad \text{oder nach } T_1 \text{ differenziert}$$

$$\frac{d\beta}{dT_1} = \frac{T_2 - T'_2}{(T_2 - T_1)^2} > 0$$

Durch die höhere Wärmeleitfähigkeit der vorbelegenden Gase wird T_1 der Ammoniakmolekeln erhöht, damit ist die Differenz $T_2 - T_1$ geringer, T'_2 liegt näher an T_2 und es vermindert sich so bei genügend hohem Vorbelegungsdruck die Anheizzeit für die Gaszone, aus der die Stöße auf den Kontakt erfolgen. Wie hoch der Vorbelegungsdruck für jedes Gas sein muß, um der zylindrisch den Kontaktfaden umgebenden Stoßzone von Beginn der Reaktion an die Temperatur T_2 zu verleihen, hängt von dessen Wärmeleitfähigkeit ab.

III. Die Aktivierungsenergien von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 an Wolfram und Platin

Eine homogene wie auch eine katalytische chemische Reaktion wird dadurch eingeleitet, daß die beteiligten Molekeln aktiviert werden, d.h. in einen reaktionsfähigen Zustand übergehen, der einen Anregungszustand darstellt. Die zum Erreichen des Anregungszustandes nötige Energie nennt man Aktivierungsenergie oder exakter Aktivierungswärme, wenn der Begriff aus der empirischen Arrheniusgleichung definiert ist.

Die Höhe der Aktivierungsenergie, also die Höhe der in Abb.17 gezeigten Potentialschwellen für die homogene

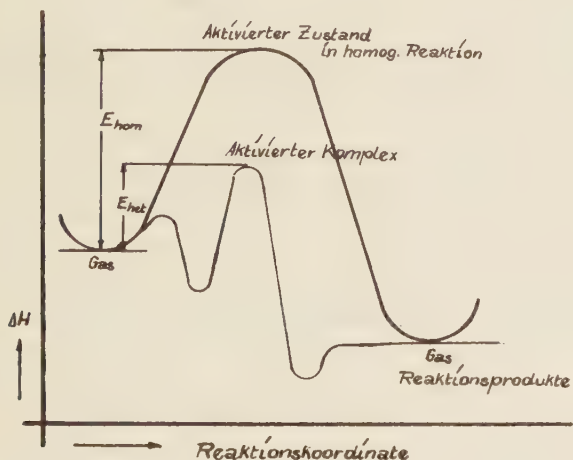


Abb. 17

und die heterogene Reaktion und deren Form bestimmen die Reaktionswahrscheinlichkeit. Als Effekt der quantenmechanischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen der beteiligten Atome ist die Höhe und Form dieser Schwelle

nicht nur von der Art der beteiligten Atomverbände und deren Ausgangsenergien bestimmt, sondern auch von der gegenseitigen Anordnung der Atome im Augenblick der Reaktion, sowie durch selbst unverändert bleibende Fremdatome. Die heterogene Katalyse kann so als Verformung dieser Potentialschwelle unter Erniedrigung der Aktivierungsenergie und damit Erhöhung der Reaktionswahrscheinlichkeit durch den Katalysator angesehen werden.

1. Aktivierungsenergien in nullter Reaktionsordnung

Aus der Temperaturabhängigkeit der Ammoniakzerfallsgeschwindigkeiten an Wolfram lassen sich für die verschiedenen deuterierten Ammoniakke die Aktivierungsenergien, wie sie in Tabelle 2 zusammengestellt sind, errechnen. NH_3 besitzt mit 40,2 kcal/Mol die niedrigste, ND_3 mit 41,8 kcal/Mol

die höchste Aktivierungsenergie. Problematisch ist es nun, aus diesem Unterschied der Aktivierungsenergien von 1,6 kcal/Mol auf die Differenz der Nullpunktenergien von NH_3 und ND_3 zu schließen, denn bei diesen hohen Aktivierungsenergien erfordert schon ein experimenteller Fehler von $\pm 1,0$ kcal/Mol exaktestes Arbeiten. Wenn ein Autor wie R.M.Barrer (Lit.29) aus einem Unterschied der Aktivierungsenergien von NH_3 und ND_3 eine Differenz der Nullpunktenergien beider Substanzen von 0,6 kcal/Mol fordert, so kann er mit diesem Wert bestenfalls seine Fehlergrenze angeben.

Theoretisch läßt sich die Nullpunktenergie einer N-H Bindung aus der Frequenz der Grundschiwingung durch die Beziehung

$$E_0(\text{cal/Mol}) = 1,43 \nu(\text{cm}^{-1})$$

errechnen. Setzt man für $\nu_{\text{H}} = 3335,9 \text{ cm}^{-1}$ und für $\nu_{\text{D}} = 2419,0 \text{ cm}^{-1}$, so ergibt sich als Differenz von $E_{\text{OH}^-} - E_{\text{OD}}$ ein Wert von 1,3 kcal/Mol, der mit dem Unterschied der Aktivierungsenergien von NH_3 und ND_3 in Höhe von 1,6 kcal/Mol relativ gut übereinstimmt.

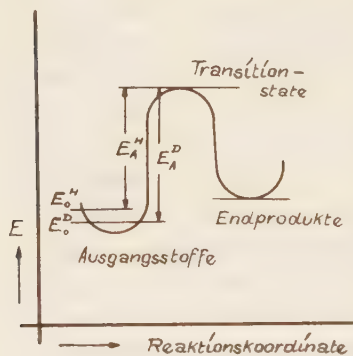


Abb. 18

durch das Energiediagramm zweier isotoper Verbindungen in Abb.18 wiedergegeben.

Warum sich beim NH_3 - und ND_3 -Zerfall die Aktivierungsenergien gerade um den Betrag des Unterschieds der Nullpunktenergien nur einer N-H bzw. N-D Bindung unterscheiden, das ist eine Frage, die möglicherweise damit zu beantworten ist, daß als der Reaktionsschritt mit dem maximalen Energiebedarf, dadurch auch geschwindigkeitsbestimmend, die

Der Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Nullpunktenergie wird anschaulich

Spaltung einer einzigen N-H- bzw. N-D-Bindung beim katalytischen Ammoniakzerfall an Wolfram zu fordern ist. Ein Ergebnis, das auch der kinetische Isotopieeffekt liefert und das bei dessen Diskussion näher betrachtet werden wird.

2. Aktivierungsenergien in gebrochener und erster Reaktionsordnung

Bei Anfangsdrücken unter 5 Torr erfolgt der Ammoniakzerfall bei 600°C an Wolfram in der gebrochenen Reaktionsordnung, das damit verbundene Verhalten der Aktivierungsenergien bei sinkendem Ammoniakdruck wird durch die in Abb. 6 gezeigten Kurven für NH_3 und ND_3 wiedergegeben. Interessant hierbei ist die Differenz der Aktivierungsenergien nullter und erster Ordnung, die nach der Beziehung von Polanyi (Lit.39) und H.London (Lit.40)

$$q_s = q_w - \lambda$$

die differentielle Adsorptionswärme λ darstellt; sie ist

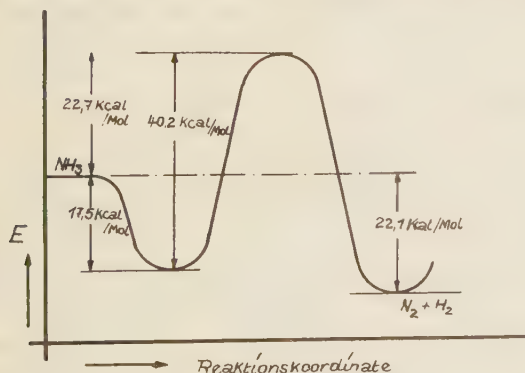


Abb. 19

nichts anderes als der Energieunterschied zwischen dem Gas und dem adsorbier-ten Zustand. (vgl. B.Topley (Lit.41) und H.S.Taylor (Lit.42))

Die Beziehung zwischen der wahren Aktivierungsenergie q_w und der scheinbaren q_s ermöglicht es, ein Energie-

schema, wie es Abb.19 darstellt, für den Zerfall von NH_3 und ND_3 aufzustellen.

Neben dieser experimentellen Methode zur Ermittlung der Adsorptionswärmen können diese auch noch rechnerisch

unter Verwendung der in Tab.1 aufgeführten Adsorptionskoeffizienten erhalten werden.

Für den ungehemmten Ammoniakzerfall an Wolfram, was bei einem Umsatz von weniger als 1% und ohne Vorbelegung in guter Näherung der Fall ist, gilt die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung,

$$-\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = v = \frac{k \cdot P_{\text{NH}_3}}{b + P_{\text{NH}_3}},$$

in der b die Gleichgewichtskonstante des Adsorptionsgleichgewichts darstellt. Da aber die Adsorption, gleichgültig ob molekulare oder aktivierte, meistens exotherm ist, also Adsorptionswärme im Betrag λ (cal/Mol) frei macht, muß b eine Temperaturabhängigkeit der Form

$$b = b_0 e^{-\frac{\lambda}{RT}}$$

aufweisen. Durch die Benützung von 2 Temperaturen und den zugehörigen b-Werten kann b_0 eliminiert werden und man erhält dann

$$\log b_1 + \frac{\lambda}{RT_1 \cdot 2,3} = \log b_2 + \frac{\lambda}{RT_2 \cdot 2,3}$$

Daraus lassen sich die Adsorptionswärmen für NH_3 und ND_3 berechnen, die in Tab.11 den experimentell gefundenen Werten gegenübergestellt sind.

	ΔE_0 (kcal/Mol)	ΔE_I (kcal/Mol)	λ_{exp} (kcal/Mol)	λ_{ber} (kcal/Mol)
NH_3	40,20	22,70	17,50	16,80
ND_3	41,80	25,80	16,00	17,10

Tab. 11

Berechnete und gemessene Adsorptionswärmen

Im Gegensatz zu diesen Befunden ist beim NH_3 -Zerfall an Platin in dem ganzen betrachteten Druckbereich von $1,0 \cdot 10^{-3}$ Torr bis 10 Torr die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional dem Ammoniakdruck, bei einer Temperatur zwischen 500°C und 600°C . Die unter diesen Druck-

und Temperaturbedingungen erhaltenen Aktivierungsenergien, die in Tab.8 (S.33) mit den zugehörigen Häufigkeitsfaktoren zusammengestellt sind, können formal als scheinbare Aktivierungsenergien angesprochen werden, was dann auch die hohen Aktivierungsenergien von 140,0 kcal/Mol der Richtung nicht aber der Höhe nach verständlicher macht, die von G.-M.Schwab (Lit.36) und C.N.Hinshelwood (Lit.43) bei höheren Ammoniakdrücken, also wohl in gebrochener Reaktionsordnung, gefunden werden. Im Gegensatz dazu stehen allerdings Arbeiten von J.K.Dixon (Lit.31), der eine gleichbleibende Aktivierungsenergie von 40,0 kcal/Mol bis zu einem Ammoniakdruck von 700 Torr findet.

Nach Ansicht verschiedener Autoren (Lit.13) werden diese so sehr verschiedenen Aktivierungsenergien für den Ammoniakzerfall an Platin dadurch verständlich, daß für den Reaktionsablauf ein Kettenmechanismus verantwortlich gemacht wird, der sich in der statischen Messanordnung von G.-M.Schwab und C.N.Hinshelwood voll ausbilden kann, während in der dynamischen Messanordnung von J.K.Dixon möglicherweise die Kettenbildner zu rasch abgeführt werden, so daß keine Kettenreaktion eintreten kann.

Wie theoretisch zu erwarten ist, besitzt auch beim Zerfall an Platin das NH_3 mit 46,5 kcal/Mol die niedrigste und ND_3 mit 53,7 kcal/Mol die höchste Aktivierungsenergie; der relativ große Unterschied von 7,2 kcal/Mol zwischen beiden Werten kann nicht allein aus der Differenz der Nullpunktsenergien herrühren, vielmehr hat er vermutlich seinen Ursprung in den unterschiedlichen differentiellen Adsorptionswärmen von NH_3 und ND_3 , die bei einer, in diesem Falle allerdings nicht realisierbaren, wahren Aktivierungsenergie nullter Ordnung denkbar wären.

Gerade dieser relativ große Unterschied der Aktivierungsenergien zwischen den verschieden deuterierten Ammoniakten läßt eine experimentell nachweisbare Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie und dem Häufigkeitsfaktor

erwarten, wie sie die Thetaregel fordert. Diese von M. Cremer und G.-M. Schwab (Lit. 20) geforderte empirische Gesetzmäßigkeit drückt den Häufigkeitsfaktor A der Arrheniusgleichung

$$K = A \cdot e^{-\frac{q}{RT}} \quad \text{aus durch die Beziehung} \quad (1)$$

$$A = a \cdot e^{\frac{q}{h}} \quad (h = \text{Konstante}) \quad (2)$$

wenn Reaktionen konstitutionell ähnlicher Substrate mit verschiedenen Aktivierungsenergien am gleichen Kontakt, oder der gleiche Reaktionsablauf an ähnlichen Kontakten betrachtet werden. Aus Gleichung 1 und 2 folgt:

$$K = a \cdot e^{\frac{q}{h}} e^{-\frac{q}{RT}} \quad (3)$$

Dieser Ausdruck für die Arrheniusgleichung wird noch verfeinert durch die Einführung einer charakteristischen Temperatur Θ , der sogenannten Inversionstemperatur, die dadurch gekennzeichnet ist, daß bei ihr die Zerfallsgeschwindigkeiten der verschieden deuterierten Ammoniake den gleichen Wert annehmen, nämlich $K_{\Theta} = a$.

$$A = a \cdot e^{\frac{q}{R\Theta}} \quad (4)$$

$$K = a \cdot e^{-\frac{q}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{\Theta})} \quad (5)$$

Aus Gleichung 5 kann a mit Hilfe von zwei Geschwindigkeitskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen und den Aktivierungsenergien von NH_3 und ND_3 eliminiert werden, so daß

$$\log K_1 + \frac{q_1}{4,57}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{\Theta}) = \log K_2 + \frac{q_2}{4,57}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{\Theta}) \quad (6)$$

bleibt. Aus dieser Gleichung wird ein Θ in der Größenordnung von 1200°K erhalten; dies bedeutet, daß die Unter-

schiede in den Nullpunktsenergien der verschiedenen Ammoniake bei etwa 1200°K an Platin verglichen mit der Gesamtenergie der Molekeln sehr klein sind und deshalb experimentell nicht mehr in Erscheinung treten.

Zum Schluss dieser Diskussion werden in Tabelle 12 die wichtigsten Arbeiten über den Ammoniakzerfall an Platin und Wolfram noch einmal kurz zusammengefaßt.

Kontakt	Autoren	NH ₃ (kcal/Mol)		ND ₃	
		AE ₀	AE ₁	AE ₀	AE ₁
Wolfram	C.N.Hinshelwood	38,7			
Wolfram	G.-M.Schwab				
Wolfram	C.H.Kunsmann	47,3			
Wolfram	R.H.Hailes		26,3		
Wolfram	J.Jungers u. H.Taylor	35,0			
Wolfram	R.M.Barrer	42,4		43,0	
Wolfram	J.Vogl	40,2	22,7	41,8	25,8
Platin	G.M.Schwab u. H.Schmidt		44,0		
Platin	C.Hinshelwood u. E.Burk				
Platin	J.Vogl		46,5		53,7

Tab. 12

IV. Der kinetische Isotopieeffekt beim Zerfall von Deuteroammoniak an Wolfram und Platin

1. Theoretische Ableitung

Wenn bei dem betrachteten katalytischen Zerfall von Ammoniak eine N-H-Bindung geschwindigkeitsbestimmend gespalten wird, dann verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit, sobald der Wasserstoff durch Deuterium ersetzt wird. Als kinetischer Isotopieeffekt α wird dabei das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von NH₃ und den deuteriumsubstituierten Ammoniakmolekeln bezeichnet. E.Cremer und M.Polanyi (Lit.44), sowie H.Eyring und A.Sherman (Lit.45) haben diese Erscheinung vorausgesagt,

als noch keinerlei experimentelle Befunde dafür vorlagen.

Als einer der hauptsächlichsten Gründe für das Auftreten von Isotopieeffekten wird quantenmechanisch die Veränderung der Nullpunktsenergien der betreffenden Bindung, bei Ersatz eines Atoms durch dessen Isotopes, angesehen (Lit.46). Mit der Nullpunktsenergie wird in der Quantentheorie das niedrigste Energieniveau einer Bindung, d.h. einer Schwingung zweier Atome bezeichnet, das selbst am absoluten Nullpunkt unverändert vorhanden bleibt. Diese Nullpunktsenergie ist proportional der Schwingungsfrequenz und umgekehrt proportional der Wurzel aus der reduzierten Masse m

$$E_0 = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} ,$$

wobei man die reduzierte Masse erhält nach

$$m^* = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} .$$

Wenn nun die Kraftkonstante k für isotope Molekeln gleichgesetzt wird, so sind die Nullpunktsenergien allein eine Funktion der reduzierten Massen.

Betrachtet man irgend ein System reaktionsfähiger Stoffe, so befindet es sich energetisch vor der Reaktion in einem sogenannten Energietopf, dessen Niveau durch die Summe der Nullpunktsenergien der im System vorhandenen Bindungen bestimmt wird. Das System muß bei der Reaktion einen Energieberg überwinden, ehe es auf das Energieniveau der Reaktionsprodukte absinkt. Dieses Energiemaximum wird als aktivierter Komplex oder auch als "transition-state" bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen diesem aktivierten Komplex und dem Niveau des Energietopfs im Ausgangszustand ist im besonderen bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Diese Reaktionsgeschwindigkeiten isotop substituierter Moleküle in homogener Reaktion wurden von J. Bigeleisen

Druckabhängigkeit des Isotopieeffekts α_s
bei 540°C an Wolfram

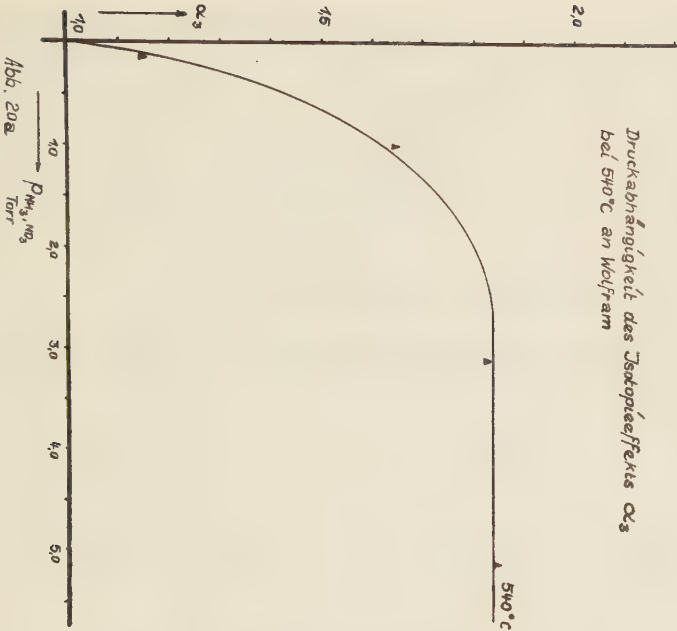


Abb. 20a

Druckabhängigkeit des Isotopieeffekts α_s
bei 600°C an Platin

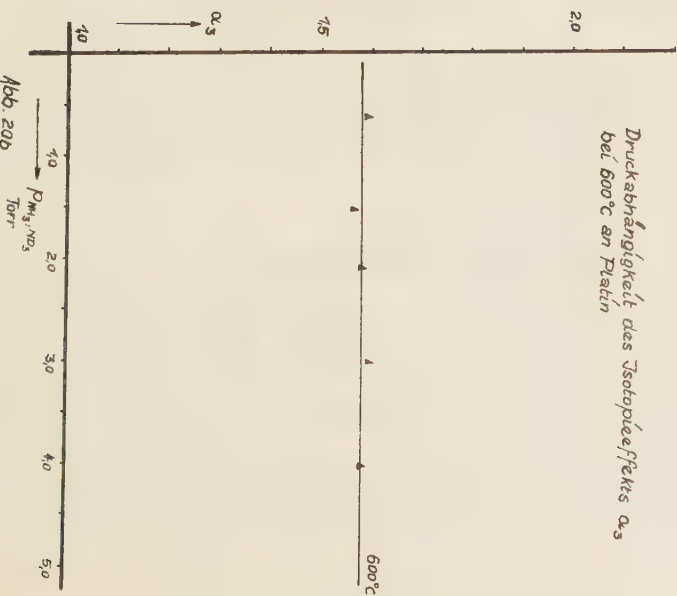


Abb. 20b

(Lit.47) mit Hilfe der Transition-State-Theory zum ersten Mal rechnerisch ermittelt. Dabei mußte allerdings postuliert werden, daß die Ausgangsstoffe mit dem aktivierten Komplex über einen Adsorptionszustand im Gleichgewicht stehen und daß die Reaktion im Londonschen Sinne (Lit.40) "adiabatisch" und damit auf einer Energieoberfläche verläuft. Diese letzte Annahme ist deshalb erlaubt, weil die elektronischen Energieniveaus in einer Molekel meist so hoch liegen, daß diese thermisch kaum angeregt werden können.

Von diesen Voraussetzungen ging J.Block (Lit.48) bei seiner Ableitung des kinetischen Isotopieeffekts für eine katalytische Reaktion aus. Der kinetische Isotopieeffekt ist für den Reaktionsmechanismus einer heterogenen Reaktion deshalb von besonderem Interesse, weil er eine Aussage macht über einen Zwischenzustand, der bisher physikalisch nicht erfasst werden konnte. Für die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Transition-State-Theory gilt:

$$V_H = c_{aH} \cdot \frac{kT f_H^*}{h f_{aH}} \exp -E_{oH}/kT \quad (1)$$

Darin bedeuten die eingeführten Buchstaben:

- c_{aH} = NH_3 - Konzentration in der Adsorptionsschicht
- f_{aH} = Zustandssumme des adsorbierten Zustandes
- f_H^* = Zustandssumme des aktivierten Komplexes
- E_{oH} = klassische Aktivierungsenergie von NH_3
- T = Temperatur in $^{\circ}K$
- k = Boltzmannkonstante
- h = Planck'sches Wirkungsquantum

Auf Grund der Forderung, daß die Energieoberfläche isotoper Molekeln sich hinsichtlich des isotopen Austauschs nicht ändert, ergibt sich aus der Transition-State-Theory für die deuterierten Ammoniake die gleiche klassische Aktivierungsenergie E wie für die nicht deuterierten. Die Unterschiede in den Nullpunktsenergien der verschiedenen deuterierten Ammoniake gehen in die Zustandssummen ein.

Deshalb gilt Gl.1 auch für das deuterierte Ammoniak, und α ist dann

$$\alpha = \frac{v_H}{v_D} = \frac{c_{aH} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_H^\#}{f_{aH}} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}}}{c_{aD} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_D^\#}{f_{aD}} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}}} \quad (2)$$

In dieser Gleichung fallen dann $\frac{kT}{h}$ und $e^{-\frac{E_0}{kT}}$ heraus, und bei gleichen Drucken und Adsorptionskoeffizienten von NH_3 und ND_3 wird $\frac{c_{aH}}{c_{aD}}$ ebenfalls gleich eins. Es bleibt also:

$$\alpha = \frac{f_H^\# \cdot f_{aD}}{f_D^\# \cdot f_{aH}} \quad (3)$$

Diese Zustandssummen setzen sich normalerweise aus allen möglichen Freiheitsgraden zusammen, bei dem Sonderfall einer lokalisierten starren Adsorption sind die Zustandssummen direkt ein Ausdruck der Schwingungsfreiheitsgrade. Für diesen Fall gilt dann

$$f_a = f_{vib.} = \sum_0^\infty g_v \cdot e^{-\frac{\epsilon_v}{kT}} \quad (4)$$

wobei g_v als Entartungsfaktor für die Schwingungszustände eins gesetzt werden kann, ϵ_v ist die Energie beliebiger Schwingungsquanten.

$$\epsilon_v = h\nu + \frac{1}{2} h\nu \quad (5)$$

Die Zustandssumme des adsorbierten Zustands ist dann

$$f_a = \sum_0^\infty e^{-\frac{h\nu}{kT}} \cdot e^{-\frac{1/2 h\nu}{kT}} \quad (6)$$

Nach der Summierung über die geometrische Reihe ergibt sich die Gleichung:

$$f_a = 2(\sin \frac{1}{2}(h\nu/kT))^{-1} \quad (7)$$

Diese Berechnung der Zustandssumme im adsorbierten Komplex für einen harmonischen Oszillator stellt eine Näherung dar, die erforderlichenfalls dadurch verbessert werden kann, daß man die Zustandssumme des harmonischen Oszillators durch die Anharmonizitätskonstante x_0 (vgl. Lit. 49 und 50) korrigiert. Als weitere Näherung werden die Zustandssummen für das hydrierte und deuterierte Ammoniak gleichgesetzt, was rechnerisch darauf hinausläuft, daß im aktivierten Übergangszustand keine Nullpunktsenergien mehr wirksam sind. Aus Gleichung (3) und (7) folgt so

$$\alpha = \frac{\prod \sin \frac{h\nu_H}{2kT}}{\prod \sin \frac{h\nu_D}{2kT}} \quad (8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung werden die in Tabelle 13 aufgeführten theoretischen Werte für den Isotopieeffekt α_3 erhalten.

2. Temperatur- und Druckabhängigkeit des Isotopieeffekts α_3 an Wolfram und Platin

Die Temperaturabhängigkeit der experimentellen Isotopieeffekte an Wolfram und Platin gleicht innerhalb der Versuchsgenauigkeit im ganzen Druckbereich der theoretisch errechneten. Mit steigenden Temperaturen schwindet der Einfluss der Nullpunktsenergien auf die Reaktionsgeschwindigkeiten, bei der Inversionstemperatur $\Theta = 1200^\circ\text{K}$ ist dieser Einfluss bereits vernachlässigbar und der Isotopieeffekt muß gegen 1,0 gehen; 1,0 wird er nicht erreichen, da die Reaktionsgeschwindigkeiten dann durch die masseabhängigen Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmt werden. Aus diesem Grunde ist es verständlich, daß R.M.Barrer bei seinem Ammoniakzerfall an Wolfram in einem Temperaturgebiet um 1200°K keinen experimentell einwandfreien Unterschied der Aktivierungsenergien von NH_3 und ND_3 erhalten konnte. Mit sinkenden Temperaturen hingegen wächst der Einfluss der Nullpunktsenergien, und die Isotopieeffekte steigen exponentiell an.

Während diese Temperaturabhängigkeit der Isotopieeffekte theoretisch verständlich ist, erscheint eine Druckabhängigkeit zunächst ziemlich rätselhaft. Für den Isotopieeffekt

α_3 wurde diese Druckabhängigkeit bei 600°C an Wolfram und Platin näher untersucht (vgl. Abb. 20a und 20b); dabei stellte sich heraus, daß der Isotopieeffekt immer dann druckunabhängig war, solange die Ammoniakanfängsdrucke innerhalb einer definierten ersten, an Platin, oder nullten Reaktionsordnung, an Wolfram, lagen. Diese Tatsache läßt einen Zusammenhang zwischen dem Adsorptionskoeffizienten b (Torr) und damit der Adsorptionswärme λ einerseits und dem Isotopieeffekt in der gebrochenen Ordnung andererseits vermuten.

H.Kral (Lit.50) hat einen solchen Zusammenhang verantwortlich gemacht für das Auftreten eines negativen Temperaturkoeffizienten des Isotopieeffekts beim Zerfall der Protono- und Deuteroameisensäuren an Platin in gebrochener Ordnung. Auf den Ammoniakzerfall an Wolfram angewendet kann ein bei diesen Temperaturen mit relativ großer Ungenauigkeit bestimmbarer Temperaturkoeffizient des Isotopieeffekts keinen negativen Wert annehmen, da NH_3 mit 17,5 kcal/Mol gegenüber ND_3 mit 16,0 kcal/Mol die höhere differentielle Adsorptionswärme besitzt.

Der Unterschied zwischen dem Isotopieeffekt nullter Ordnung α_0 und dem der gebrochenen Reaktionsordnung α_g liegt darin, daß im Falle nullter Ordnung der Isotopieeffekt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten darstellt, während in der gebrochenen Ordnung der kinetische Isotopieeffekt angegeben wird durch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten.

$$\alpha_0 = \frac{k_H}{k_D} \qquad \alpha_g = \frac{v_H}{v_D}$$

$$\text{Da aber } v = \frac{k \cdot p_{\text{NH}_3}}{b + p_{\text{NH}_3}} \quad \text{und} \quad v = k \cdot \bar{c}$$

erhält man für den Isotopieeffekt in der gebrochenen Reaktionsordnung

$$\frac{v_H}{v_D} = \alpha_g = \frac{\sigma_H \cdot k_H}{\sigma_D \cdot k_D} = \frac{\sigma_H}{\sigma_D} \alpha_o \quad (9)$$

Da aber $\sigma = \frac{p_{NH_3}}{b + p_{NH_3}}$, kann für das Verhältnis der Oberflächenbesetzung von NH_3 und ND_3 aus Gleichung (9) gesetzt werden

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_D} = \frac{b_D + p_{ND_3}}{b_H + p_{NH_3}} \quad \text{und} \quad (10)$$

$$\alpha_g = \alpha_o \frac{b_D + p_{ND_3}}{b_H + p_{NH_3}} \quad (11)$$

Für Gleichung (11) können zwei Grenzfälle existieren, nämlich 1) wenn $p \ll b$, was kinetisch einer ersten Ordnung gleichkommt und 2) wenn $b \ll p$, eine Grenzbedingung für die nullte Reaktionsordnung.

1) Ist $p \ll b$ dann gilt:

$$\alpha_g = \alpha_o \frac{b_D}{b_H} \quad (12)$$

Da b eine Temperaturabhängigkeit nach der Form besitzt:

$$b = b_o \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}}, \quad (13)$$

wird dann aus Gleichung (12)

$$\alpha_g = \alpha_o \frac{b_o^D}{b_o^H} \exp(\lambda_H - \lambda_D)/RT \quad (14)$$

In Gleichung (14) steht neben der Exponentialfunktion der experimentell bestimmten Adsorptionswärmen der Quotient b_o^D/b_o^H , deswegen erscheint es möglich, daß bei bestimmten

Adsorptionswärmen für NH_3 und ND_3 für die Grenzbedingung $p \ll b$ der Isotopieeffekt druckunabhängig wird und so α_g proportional ist α_0 , wie das an Platin in der ersten Ordnung auch der Fall ist.

2) für $b \ll p$ lautet Gleichung (11)

$$\alpha_g = \alpha_0 \cdot \frac{p_{\text{ND}_3}}{p_{\text{NH}_3}} = \alpha_0 \quad (15)$$

Das besagt, daß auch für die Grenzbedingung $b \ll p$ ein druckunabhängiger Isotopieeffekt α_0 zu erwarten ist, wie das experimentell durch den Isotopieeffekt α_3 an Wolfram in der nullten Reaktionsordnung bestätigt wird (vgl. Abb. 20a).

3. Abschätzung des Isotopieeffekts α_3 für das Deuterammoniak

Das Ziel der Untersuchung von Isotopieeffekten beim katalytischen Ammoniakzerfall an Wolfram und Platin ist, aus den temperaturabhängigen Werten für α_3 , denn nur NH_3 und ND_3 sind 100%ige Substanzen, auf den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt im Reaktionsmechanismus zu schließen. Die Ammoniakmolekel ist für eine solche Untersuchung besonders geeignet, da hier kein Unterschied zwischen primären und sekundären Isotopieeffekt zu erwarten ist, denn die drei N-H-Bindungen sind untereinander völlig gleichwertig; weiter ist auch bei der Betrachtung von α_3 keine Möglichkeit für einen intramolekularen Austausch der Isotope gegeben. Beide Effekte vermögen unter Umständen den Aussagewert des experimentellen Isotopieeffekts etwas zu verringern.

Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt beim katalytischen Ammoniakzerfall hat grundsätzlich vier Möglichkeiten in den Reaktionsablauf einzugreifen.

a) Keine N-H-Bindung spaltet geschwindigkeitsbestimmend

Für diesen Fall, wie er beispielsweise beim katalyti-

sehen Ammoniakzerfall an Eisenkontakten durch die geschwindigkeitsbestimmende Desorption des Stickstoffs gefordert wird, ist theoretisch nur ein Wert des Isotopieeffekts von $\alpha_3 = \sqrt{20/17} = 1,08$ zu erwarten, da die in den N-H- bzw. N-D-Bindungen steckenden unterschiedlichen Nullpunktsenergien bei der geforderten schnellen Spaltung dieser Bindungen keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls haben; denn die Beziehung von der langsamsten geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion gilt nur dann, wenn die anderen Reaktionsschritte sehr viel schneller verlaufen.

b) Eine N-H-Bindung spaltet geschwindigkeitsbestimmend

Bei der geschwindigkeitsbestimmenden Spaltung nur einer N-H- bzw. N-D-Bindung bei einer Temperatur, die die unterschiedlichen Nullpunktsenergien der beiden Bindungen noch nicht zum Verschwinden bringt, ist ein maximaler Isotopieeffekt von $\alpha_3 \geq 1,4$ zu erwarten.

c) Zwei N-H-Bindungen spalten geschwindigkeitsbestimmend

Für diesen Reaktionsmechanismus, den besonders Frankenburg (Lit.51) für den Ammoniakzerfall bei 150°C an Wolframpulver fordert, wäre ein maximaler Isotopieeffekt je nach Reaktionstemperatur von $\alpha_3^2 \geq 2,0$ zu fordern.

a) Alle drei N-H-Bindungen spalten geschwindigkeitsbestimmend

Lieser letzte mögliche Fall für die katalytische Ammoniakzersetzung, daß alle drei gleichwertigen N-H- bzw. N-D-Bindungen gleichzeitig und geschwindigkeitsbestimmend abgespalten werden, würde einen maximalen Isotopieeffekt von $\alpha_3^3 \geq 2,8$ bedingen.

Wie aus Tabelle 13 leicht zu ersehen ist, man vergleiche den experimentell erhaltenen Isotopieeffekt an Wolfram und Platin mit den drei theoretisch berechneten, kommt für den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt beim Ammoniakzerfall an Wolfram wie an Platin die Abspaltung

nur eines Wasserstoffatoms aus einer N-H- bzw. N-D-Bindung in Frage.

α	510°C	520°C	530°C	540°C	550°C	560°C	570°C	580°C	590°C
α_3 exp. Pt	2,35	2,20	2,05	1,92	1,84	1,76	1,72	1,80	1,63
α_3 exp. W				1,83	1,81	1,76	1,77	1,73	1,70
α_3 theor.	2,38	2,30	2,26	2,24	2,22	2,20	2,18	2,17	2,15
α_2^2 theor.	5,60	5,30	5,15	5,00	4,93	4,84	4,75	4,70	4,62
α_3^3 theor.	13,3	12,2	11,5	11,2	10,9	10,3	10,2	9,95	9,65

Tab. 13

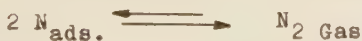
Experimentelle und theoretische Isotopieeffekte

V. Aussagen über den Reaktionsmechanismus

Wie die Diskussion der Kinetik für den Ammoniakzerfall an wolfram und Platin zeigt, ist für diese Fälle die Geschwindigkeitsgleichung, wie sie M. Tempkin und W. Pyshev (Lit. 51) für den Ammoniakzerfall bzw. die Ammoniakbildung an Eisenkatalysatoren fordern, nicht anzuwenden. Diese Gleichung

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = K_1 \cdot P_{\text{N}_2} \left(\frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - K_2 \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha}$$

setzt als den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Synthese bzw. des Zerfalls die Adsorption bzw. die Desorption des Stickstoffs voraus.



Für die übrigen Reaktionsschritte soll das Gleichgewicht eingestellt sein:

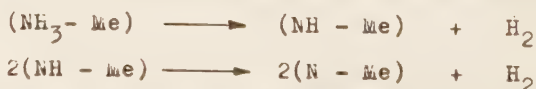


Im Gegensatz dazu fordern G.Engelhardt und C.Wagner (Lit.52) auf Grund ihrer Experimente, in denen sie die Nitrierung der Eisenkontakte durch Ammoniak und deren Denitrierung mit Wasserstoff untersuchten, daß den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt beim Ammoniakzerfall an Eisen die Spaltung einer N-H-Bindung darstellt.

Der gleiche geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt wird aus den Aussagen der vorliegenden Untersuchung des Ammoniakzerfalls an Wolfram und Platin bei Ammoniakdrucken von $1,0 \cdot 10^{-2}$ Torr bis 10 Torr und bei Temperaturen zwischen 500°C und 600°C erhalten. Die bei diesen Bedingungen resultierenden experimentellen Isotopieeffekte lassen - verglichen mit den theoretisch zu erwartenden Isotopieeffekten für die geschwindigkeitsbestimmende Aufspaltung einer oder mehrerer N-H-Bindungen - den Schluss zu, daß die Geschwindigkeit des katalytischen Ammoniakzerfalls an Wolfram und Platin bestimmt wird durch die Abspaltung nur eines Wasserstoff- bzw. Deuteriumatoms (vgl. dazu Lit.53). Ein weiteres Argument für diesen Befund ist die Tatsache, daß sich die Aktivierungsenergien nullter Ordnung von NH_3 und ND_3 an Wolfram um den Betrag von 1,6 kcal/mol, dem Unterschied der Nullpunktsenergien zwischen einer einzigen N-H- bzw. N-D-Bindung, unterscheiden.

Welche Reaktionsschritte im einzelnen dem langsamsten und damit auch dem geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt vorangehen oder nachfolgen, darüber vermögen diese kinetischen Untersuchungen keinen Aufschluss zu geben.

.. Frankenburger und Mitarbeiter (Lit.54) haben zwar auf Grund ihrer Adsorptionsmessungen von Ammoniak an Wolframpulver bei 150°C einen Zerfallsmechanismus der Form



angegeben, es bleibt aber dahingestellt, inwieweit ihre

Voraussetzungen einer völlig entgasten Kontakt oberfläche und einer monomolekularen Ammoniakadsorptionsschicht bei ihren Versuchen verwirklicht waren; denn in den Jahren vor 1930, in denen diese Untersuchungen durchgeführt wurden, war es experimentell noch mit großen Schwierigkeiten verbunden, völlig entgaste Pulver herzustellen.

Vielleicht gelingt es dann den genauen Reaktionsablauf des Ammoniakzerfalls zu ermitteln, wenn es möglich ist, mit Hilfe von Elektronenresonanzmessungen relativ geringe Radikalkonzentrationen nach Art und Umfang auf Metalloberflächen zu bestimmen.

Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Ammoniakzerfallsmechanismus an Platin und Wolfram wurde die Kinetik des Zerfalls von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 an den beiden Kontakten zwischen 500°C und 600°C sowie in einem Druckbereich von $1 \cdot 10^4$ Torr bis 10 Torr bestimmt.

Für den Ammoniakzerfall an Wolfram wurde eine nullte Reaktionsordnung bei 600°C und einem Druck von 5 Torr erhalten; beim Übergang zu niedrigeren Drucken wird bei $1 \cdot 10^2$ Torr über die gebrochene, die erste Reaktionsordnung erreicht. Im Gegensatz dazu stellt der Ammoniakzerfall an Platin in den beobachteten Druck- und Temperaturbereichen eine Reaktion erster Ordnung dar. Während der beim Zerfall entstehende Wasserstoff bzw. Deuterium auf die Reaktion erster Ordnung an Platin eine Hemmung nach der selben Reaktionsordnung ausübt, ist für Wolfram als Zersetzungskontakt in nullter Ordnung kein Einfluss von Wasserstoff bzw. Deuterium auf die Reaktionsgeschwindigkeit wahrzunehmen; erst beim Übergang von der nullten in die gebrochene Reaktionsordnung zeigt Wasserstoff bzw. Deuterium Hemmungseigenschaften.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Ammoniakzerfallsgeschwindigkeiten wurden die Aktivierungsenergien in nullter und erster Ordnung an Wolfram, ebenso wie die Aktivierungsenergie erster Ordnung an Platin berechnet.

Das Verhältnis der bei der Temperaturabhängigkeit ermittelten Zerfallsgeschwindigkeiten von NH_3 und ND_3 stellt den Isotopieeffekt α_3 dar, der, verglichen mit theoretisch zu erwartenden Werten, eine Aussage über den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt des katalytischen Ammoniakzerfalls erlaubt. Dieser Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte von α_3 läßt die geschwindigkeitsbestimmende Spaltung einer N-H-Bindung möglich erscheinen. Die vorliegende Untersuchung vermag allerdings keinen Aufschluss darüber zu geben, an welcher Stelle im Verlauf des Reaktionsmechanismus diese geschwindigkeitsbestimmende N-H-Spaltung erfolgt.

VII. Literaturverzeichnis

- 1) C.N.Hinshelwood "Kinetics of Chemical Change"
Oxford 1931
- 2) G.-M.Schwab und Holz Z.anorg.Chemie 252, 205 (1944)
- 3) G.-M.Schwab Trans.Faraday Soc. 42,689 (1946)
- 4) G.-M.Schwab Z.Elektrochem. 53,274 (1949)
- 5) W.Hume-Rothery The Structure of Metals and Alloys" Institute of Metals (1936)
- 6) Hauffe Angew.Chem. 68,776 (1956)
- 7) D.A.Dowden J.Chem.Soc.London 242 (1950)
- 8) G.-M.Schwab, G.Greger und J.Frenskoier Z.phys.Chem.N.F. 15,363 (1958)
- 9) D.D.Eley Z.Elektrochem. 60,797 (1956)
- 10) S.Glasstone, K.J.Laidler und H.Eyring "The Theory of Rate Process"
Mc Graw Hill, N.Y. 1941
- 11) G.-M.Schwab Z.Elektrochem. 44,517 (1938)
- 12) A.Mittasch, E.Heunecke Z.Elektrochem. 38,666 (1932)
- 13) G.-M.Schwab "Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik" Berlin (1931)
- 14) R.M.Barrer Trans.Faraday Soc. 32,490 (1936)
- 15) J.K.Dixon J.Am.chem.Soc. 53,2071 (1931)
- 16) C.N.Hinshelwood und Burk J.Chem.Soc.London 127,2896 (1925)
- 17) G.-M.Schwab Z.physik.Chem. B5,406 (1929)
- 18) G.-M.Schwab Ergebn.exakt.Naturwiss. 17,276 (1928)
- 19) J.Block und J.Vogl Z.Elektrochem. 63,1 (1959)
- 20) E.Cremer und G.-M.Schwab Z.physik.Chem. A144,243 (1929)
- 21) L.F.Audrieth und B.Arcerion "The Chemistry of Hydrazine"
John Wiley N.Y. (1951)
- 22) H.Knollmüller persönliche Mitteilung
- 23) C.E.Cleeton und N.h.Williams Physik.Rev. 45,234 (1934)
- 24) C.N.Hinshelwood u. E.Burk J.Am.chem.Soc. 127,1105 (1925)
- 25) G.-M.Schwab Z.physik.Chem. 128,161 (1927)

- 26) J.C.Taylor und J.C.Jungers J.Am.chem.Soc. 57,679 (1935)
- 27) C.H.Kunsmann J.Am.chem.Soc. 28,2100 (1928)
- 28) I.Motschan, I.Pereveseneff
und S.Roginsky Acta physicochim.URSS
2,203 (1935)
- 29) R.M.Barrer Trans.Faraday Soc.32,490 (1936)
- 30) G.-M.Schwab, H.Noller
und J.Block Handbuch der Katalyse: Hetero-
gene Katalyse II Band V
Springer, Wien 1957
- 31) J.K.Dixon J.Am.chem.Soc. 53,2071 (1931)
- 32) G.-M.Schwab und G.Drikos Z.physik.Chem. B 52,243 (1942)
- 33) G.-M.Schwab Habilitationsschrift
Würzburg 1927
- 34) M.Wahba und C.Kemball Trans.Faraday Soc.49,1351 (1953)
- 35) K.J.Laidler, S.Glasstone
und H.Eyring J.chem.Phys. 8,659 (1940)
- 36) G.-M.Schwab und H.Schmidt Z.physik.Chem. B 3,337 (1926)
- 37) J.Vogl Diplomarbeit, Physik.-Chem.Inst.
d.Universität München (1958)
- 39) M.Polanyi Z.Elektrochem. 27,143 (1921)
- 40) F.Lonaon Z.Elektrochem. 35,552 (1929)
- 41) B.Topley Nature 128,115 (1935)
- 42) H.S.Taylor Chem.Rev. 9 (1931)
- 43) C.N.Hinshelwood u. R.Burk J.chem.Soc. 127,1114 (1925)
- 44) E.Cremer und M.Polanyi Z.physik.Chem. B 19,443 (1932)
- 45) H.Eyring und A.Sherman J.chem.Phys. 1,435 (1935)
- 46) H.Zollinger Angew.Chem. 70,204 (1958)
- 47) J.Bigeleisen u. M.Mayer
J.Bigeleisen J.chem.Phys. 15,261 (1947)
J.Bigeleisen J.chem.Phys. 17,344 (1949)
- 48) J.Block und H.Kral J.physik.Chem. 56,823 (1952)
- 49) A.Eucken Z.Elektrochem. 63,182 (1959)
"Lehrbuch der chem. Physik"
Band II, S.271 Leipzig (1943)
- 50) H.Kral Dissertation, Physik.-Chem.Inst.
d.Universität München (1959)
- 51) M.Tempkin und W.Fyshew J.physik.Chem.URSS 13,851 (1939)
- 52) G.Engelhardt u.C.Wagner Z.physik.Chem. B 18,369 (1932)
- 53) J.H.Singleton u.E.R.Roberts Trans.Faraday Soc. 47,1318(1951)
- 54) W.Frankenburger u. A.Hodler Trans.Faraday Soc. 28,229 (1932)

Lebenslauf

Als Sohn des Gutsbesitzers Alfons Vogl und dessen Ehefrau Anna Vogl, geb. Geiger, wurde ich, Josef Vogl, am 18. Februar 1933 in Regensburg geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in Tiefenbach von 1939 bis 1943 trat ich im September 1943 als Zögling des Maristeninternats in die Oberrealschule in Cham ein, wo ich auch im Juni 1951 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1951/52 begann ich dann an der Universität München mit dem Chemiestudium; dort bestand ich im April 1955 mein Diplom-Vorexamen und im April 1958 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker. Am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München bei Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab habe ich anschließend unter Anleitung von Herrn Dr. J. Block meine Diplomarbeit durchgeführt und seit Oktober 1958 bin ich am selben Institut mit der Anfertigung meiner Dissertation betraut.

